Kritische Studien

über die

Methoden der Kohlensäure-Bestimmung in Trink- und Mineralwässern, mit besonderer Berücksichtigung der Methoden der Trennung der freien und halbgebundenen von der zu Monocarbonaten gebundenen Kohlensäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayr. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Carl Kippenberger
aus Siegen.

Erlangen 1894.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0152

Dem Andenken seines lieben Vaters

gewidmet

vom

Verfasser.

Die in der Literatur vorhandenen Arbeiten über die Methoden der Trennung der freien, halbgebundenen und der zu Monocarbonaten gebundenen Kohlensäure in Trinkwässern, Mineralquellen u. s. w. sind in Folge der Schwierigkeiten, welche eine genaue Trennung der in den angegebenen Formen vorhandenen Kohlensäure bietet, sehr zahlreich. Eine Zusammenstellung dieser Methoden und Prüfung derselben auf Brauchbarkeit erschien daher zeitgemäss und sehr wünschenswert, wesshalb ich mich auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professor Hofrat Dr. A. Hilger, dieser Aufgabe unterzog und über die Methoden, sofern sie nicht schon durch ihre Theorie die Unbrauchbarkeit bei der Wasseranalyse ergaben, in vergleichender Prüfung ausführliche kritische Experimentalstudien anstellte. Dabei hatte ich aber auch ferner den Zweck im Auge, diejenigen Methoden, welche zwar in der von ihrem Autor gegebenen Form sich als für die Praxis nicht anwendbar erwiesen, in ihrem chemischen Grundprinzipe indessen wohl dazu berufen schienen weitere Beachtung zu verdienen, den chemischen Fortschritten der Zeit entsprechend umzugestalten oder zu ergänzen und endlich schliesslich noch Methoden aufzufinden, welche unter gewissen Verhältnissen bei der Bestimmung teils freier, teils in gebundener Form vorhandener Kohlensäure brauchbar sein können. Dieser kritischen Prüfung der Brauchbarkeit der einzelnen Methoden mussten, um zu genauen Schlüssen zu gelangen, Untersuchungsmaterialien zu Grunde liegen, die ihrer Zusammensetzung nach aufs genaueste bekannt waren. Aus diesem Grunde prüfte ich die Methoden zunächst an der Hand in zweckentsprechender Weise selbst bereiteter Lösungen und erst nachdem

ich die Brauchbarkeit der Methoden durch Beleganalysen festgestellt hatte, versuchte ich diese Methoden auch bei Feststellung des Gehaltes ungebundener und der zu Salzen gebunden vorkommenden Kohlsensäure in natürlichen Trink- und Mineralwässern, in ihrer Brauchbarkeit näher zu beleuchten, die durch die verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate gegenüberstellend und damit den ersten Teil meiner kritischen Studie gleichsam weiter ergänzend.

Die Resultate dieser Versuche erster Art sind im I. Teile vorliegender Arbeit niedergelegt und die bei Benützung natürlich vorkommender Trink- und Mineralwässer erhaltenen Belege nebst Folgerungen im II. Teile näher erörtert.

I. Teil.

Die Kohlensäure der Trink- und Mineralwässer kann dreifacher Art sein, erstens diejenige, welche an Basen gebunden ist und mit diesen einfach kohlensaure Salze bildet, sodann diejenige, durch welche diese Salze zu Bicarbonaten werden, gewöhnlich die halbgebundene Kohlensäure genannt, und drittens solche, welche als freie Kohlensäure ungebunden im Wasser gelöst ist. Die Methoden der Bestimmung dieser verschiedenen Arten der Kohlensäure sind mannigfaltige und sie lassen sich in zwei grosse Gruppen teilen: in solche, welche auf dem reinen Prinzipe der Titration beruhen und in solche, bei denen die Quantität der Kohlensäure durch Gewichtsanalyse festgestellt wird. Diese Einteilung möge bei der Zusammenstellung der Methoden auch hier in Anwendung gezogen werden.

A. Methoden der Kohlensäurebestimmung, welche auf dem Prinzipe der Titration beruhen.

Die Ausführung einer Titration erfordert, dass der Endpunkt der Reaktion augenscheinlich gemacht wird und dies geschieht dort, wo sich dieser Endpunkt nicht schon von selbst durch irgend eine sichtbare Erscheinung kundgiebt, durch Zusatz eines passenden Indikators. Letzteres ist auch bei einem grossen Teile der Titrationsmethoden der Kohlensäurebestimmungen der Fall und gerade die richtige Wahl eines passenden Indikators ist für die Brauchbarkeit der Methode von wichtiger Bedeutung. Ich möchte deshalb mit der Ausführung einiger experimenteller Versuche über die Indikatoren vorgreifen, ehe ich zu den Prüfungen der Methoden selbst übergehe. Wie die nun unten näher erörter-

ten Methoden ergeben, liegt der Hauptwert des Indikators in seiner möglichst intensiven Empfindlichkeit gegenüber Alkali und Säure, verbunden mit einer Intaktheit gegenüber den Ammonsalzen und gewissen anderen chemischen Verbindungen, die in den Wässern zumeist als vorhanden angenommen werden können, wie auch solcher, die bei der Bestimmung der Kohlensäure mit Absicht zugesetzt werden, wie z. B. Chlorbaryum behufs Ueberführung der kohlensauren Alkaliverbindung in die des Baryums.

In dieser Hinsicht prüfte ich zunächst eine Anzahl teils bekannter Indikatoren, sowie auch einige chemische Körper, die bisher als Indikatoren noch keine Verwendung fanden.

Die dabei benützten Indikatoren stammen von den Firmen: C. A. Kahlbaum, Berlin; Dr. Bender u. Dr. Hobein, München und aus der Farbenfabrik vorm. Meister Lucius und Brüning in Höchst a. M.

Folgende Tabelle möge zunächst die Resultate der Untersuchung über die Grenze der Empfindlichkeit der Indikatoren wiedergeben:

Indikator.	Lösungsmittel und Lösungsverhältnis.	Farbenveränderung durch		100 cc Wasser verbrauchten:		
		Säure	Base	unter Zusatz von:	zum deutlichen Farbenübergang cc:	sobald der Indikator möglichst eingestellt war:
Phenolpthalein	Alkohol, 1:100	farblos	rot	0,5 cc	$0{,}5\,^{1}/_{100}$ N. KOH.	
Azolithmin	Wasser, 0,1 : 100	rot	blau	0,5 cc		1 Tropfen $^{1}/_{100}$ Lösung scharfe Reaktion ergebend.
Chrysoidin	Wasser, gesättigt	grünlichgelb	rötlichgelb	0,25 cc	$0{,}5\,^{1}/_{100}$ N. Lösung; giebt mit Chlorbaryum unlösliche Verbindung, wird aber von Ammonsalzen nicht beeinflusst.	
Jodeosin	Alkohol, gesättigt	farblos	rosa			Giebt sehr scharfe Reaktion, doch wird die Beobachtung durch die Alkalescenz des Glases sehr beeinflusst.
Phenylblau	Alkohol, gesättigt	blau	rötlichblau		$0{,}8\,^{1}/_{100}$ N. HCl. Der Uebergang muss von Base zur Säure beobachtet werden. Bei Gegenwart von Ammonsalzen unbrauchbar.	
Gentianablau (Triphenylrosanilinchlorhydrat)	Alkohol gesättigt	hellblau	dunkelblau		Nur bei Anwendung von N. Lösungen und Titration von Base zur Säure genaue Resultate gebend. Bei Anwesenheit von Ammonsalzen nicht anwendbar.	
Congorot	Wasser, gesättigt	blau	rot	0,1 cc	$0{,}8\,^{1}/_{100}$ N. HCl, wenn von Säure zur Base mit: $0{,}2\,^{1}/_{100}$ N. KOH genaue Resultate gebend.	
Aurin	Alkohol 1 : 100	goldgelb	rosa	0,5 cc	$0{,}1\,^{1}/_{100}$ N. KOH.	Mit 2 Tropfen $^{1}/_{100}$ Lösung deutliche Reaktion ergebend.
Corallin	Wasser 1 : 100	gelb	rosa	0,5 cc		$0{,}9\,^{1}/_{100}$ N. HCl.
Rosolsäure	Alkohol 50% 1 : 10	gelb	rosa			$0{,}3\,^{1}/_{100}$ N. HCl.

Indikator.	Lösungsmittel und Lösungsverhältnis.	Farbenveränderung durch Säure	Farbenveränderung durch Base	100 cc Wasser verbrauchten: unter Zusatz von:	100 cc Wasser verbrauchten: zum deutlichen Farbenübergang cc:	100 cc Wasser verbrauchten: sobald der Indikator möglichst eingestellt war:
Methylorange (Helianthin, Sulfodimethylamidoazobenzol)	Wasser, 0,5 : 100	rötlich	gelb	0,2 cc	0,9 $^1/_{100}$ N . HCl. zurück: 0,7 $^1/_{100}$ N . KOH, dann auf 0.3 $^1/_{100}$ Lösung deutlich reagierend.	
Cochenille	Alkohol 70% 16 stündige Digestion 1 : 100	hellweingelb	rosa	0,5 cc	1,0 $^1/_{100}$ N . HCl, dann zurück: 0,4 $^1/_{100}$ N . KOH.	
Malvenauszug	Wasser; nach vorheriger Extraktion mit Alkohol. 2stündiger Auszug 10 : 100	rötlich	grün	1,0 cc	0,9 $^1/_{100}$ N . HCl, steht indessen an Deutlichkeit des Farbenüberganges den anderen Indikatoren nach und giebt erst bei Anwendung von $^1/_{10}$ N . Lösung deutlich sichtbare Reaktion.	
Tropaeolin 00 (Orange IV, Säuregelb D, Orange G. S.)	Alkohol, gesättigt	konzentriert: violett, verdünnt: hellrot	gelb	0,2 cc	1,2 $^1/_{10}$ N . HCl.	
Tropaeolin 000 I.	Wasser, 0,5 : 100	hochgelb	nelkenroth	0,5 cc 0,2 cc 1 Tropfen	0,2 $^1/_{100}$ N . KOH 0,2 „ „ 0,2 „ „ } scharfe Reaktion gebend.	
Victoriagelb	Wasser, 1 : 100	grünlichgelb, konzentriert: farblos	gelb	0,2 cc	3,0 $^1/_{100}$ N . HCl, dann zurück: 0,9 $^1/_{100}$ N . KOH. Bei einiger Uebung ziemlich genaue Resultate ergebend.	

Uranin O. (Natriumfluorescein)	Alkohol 40 % 1 : 100 braune, grün fluorescierende Flüssigkeit	Fluorescenz sofort verschwindend	starke Fluorescenz	1 Tropfen	Liefert bei Beobachtung auf schwarzem Untergrund schon mit 0,05 $^{1}/_{100}$ Lösung äusserst scharfe Reaktion.
Fluorescin	Alkohol 0,5 : 100	Fluorescenz sofort verschwindend	starke Fluorescenz	1 Tropfen	1,2 $^{1}/_{100}$ N. HCl dann zurück: 0,1 $^{1}/_{100}$ N. KOH. Ergiebt zwar deutliche aber nicht so scharfe Reaktion wie Uranin.
Haematoxylin	Alkohol 50 % 1 : 100	gelblich-weiss	blau	0,5 cc	0,5 $^{1}/_{100}$ N. HCl. Beobachtung auf weissem Untergrund ist unbedingt nötig.
Auramin	Alkohol 1 : 100	dunkelgelb	hellgelb		Mit 0,2 N. Lösung genaue Resultate gebend; bei Gegenwart von Ammonsalzen unbrauchbar.
Alcannin	Alkohol, gesättigt	roth	blau	1 cc	0,1 $^{1}/_{100}$ N. HCl. Bei Titration von Base zur Säure Farbenübergang deutlicher.
Bleu de Lyon	Alkohol, 1 : 100	blau	roth		Mit 0,4 $^{1}/_{10}$ N. Lösung genaue Resultate gebend; bei Gegenwart von Ammonsalzen nicht anwendbar.
Cyanin	Alkohol, gesättigt	farblos	blau	0,2 cc	Mit $^{1}/_{10}$ Säurelösung eingestellt, auf 0,2 $^{1}/_{100}$ N. Lösung genaue und scharfe Reaktion gebend; vor dem Endpunct, zumal bei Titriation von Säure zur Base ist etwas Warten nötig; Ammonsalse hindern nicht.

Indikator	Lösungsmittel und Lösungsverhältnis	Farbenveränderung durch Säure	Farbenveränderung durch Base	100 cc Wasser verbrauchten: unter Zusatz von:	100 cc Wasser verbrauchten: zum deutlichen Farbenübergang cc:	100 cc Wasser verbrauchten: sobald der Indikator möglichst eingestellt war:
Gallein	Alkohol 1 : 100	hellbraun bis farblos	blau	0,1 cc		Giebt nach Einstellung: mit $^1/_{10}$ N. Lösung genau erkennbare scharfe Reaktion; bei Anwendung von $^1/_{100}$ N. Lösung schwanken die Resultate bis zu 0,8 CC; Ammonsalze hindern nicht.
Curcumin	Alkohol 0,5 : 100	hellgelb konzentriert:	dunkelgelb konzentriert:	0,2 cc	1,6 $^1/_{100}$ N. KOH. Uebergang unscharf, auch bei einiger Uebung.	
Bleu Poirrier C_4B	0,5 : 108	hellblau	roth			Nur mit $^1/_{10}$ N. Lösung annähernd genaue Resultate gebend; durch starke Verdünnung mit Wasser scheint Zersetzung einzutreten; durch Säure sehr empfindlich.
Flavescin	10 cc des als Extraktionsflüssigkeit bezogenen Indikators mit Wasser auf 100 cc verdünnt	farblos	gelblich		0,5 $^1/_{100}$ N. KOH. Titration von Säure zur Base; Ammonsalze scheinen nicht zu hindern.	
Lakmus (gereinigt)	Wässeriger Auszug 1 : 20	roth	blau	0,2 cc	0,3 $^1/_{100}$ N. HCl; dann auf 0,1 $^1/_{100}$ N. Lösung genau.	
Curcuma	50 % Alkoholischer Auszug 1 : 10	gelb	braun	0,3 cc	0,8 $^1/_{100}$ N. KOH, dann zurück: 0,3 $^1/_{100}$ N. HCl.	

Bei manchen Methoden ist anstatt eines flüssigen Indikators der Gebrauch von Reagenspapieren empfohlen worden. Die Empfindlichkeitsgrenze solcher Reagenspapiere hängt aber wesentlich von der Art der Herstellung ab und ich begnüge mich der Vollständigkeit halber nachfolgend eine Tabelle wiederzugeben, welche die Reaktionsfähigkeit der in der chemischen Fabrik von E. Dietrich in Helfenberg hergestellten, in ihrer vorzüglichen Wirksamkeit anerkannten Papiere zifferngemäss veranschaut [1]):

	Empfindlichkeitsgrenze bei xfacher Verdünnung von	
	HCl	KOH
Blaues Lakmuspapier	50000	—
Rotes „	—	20000
Curcumapapier	—	18000
Rotes Alcannapapier	—	25000
Blaues „	80000	—
Blauholzpapier	—	35000
Fernambukpapier	—	30000
Papier aus Flor. Malv. arbor.	13000	8000
„ „ „ „ vulg.	—	8000
„ „ Georginen	10000	8000
„ „ Flor. Rhoeados	25000	15000
„ „ Damascener Rosen	—	6000
„ „ Flor. Viol. odor.	—	7000
„ „ dunkl. Stiefmütterchen (Viola tric.)	—	10000
„ „ Heidelbeeren	—	6000
„ „ Hollunderbeeren	—	5000
„ „ Kreuzbeeren	—	15000
„ „ Cochenille	10000	—
„ „ Rhabarber	—	8000
„ „ Zwiebelschalen	—	8000
„ „ Phenolphtalein	—	20000
„ „ Tropaeolin	15000	—
„ „ Rosolsäure	—	20000
„ „ Congorot	3000	—

Indem nun die in Frage tretenden Titrationsmethoden der Kohlensäurebestimmung zumeist auf dem Principe der Abscheidung von kohlensaurer Verbindung mit Hülfe überschüssiger alkalischer Erdhydroxydlösung beruhen und somit

1) Helfenberger Annalen, herausgegeben von der Papier- und chem. Fabrik von E. Dietrich in Helfenberg bei Dresden. 1887. pag. 13.

der Ueberschuss der angewandten Menge Erdalkalihydroxyd zurückgemessen werden muss, lässt sich ein Reagenspapier behufs Feststellung des Endpunktes der Reaktion nicht gut anwenden, da dadurch, dass man mit dem Glasstabe einen Tropfen der Flüssigkeit aus dem Gefässe herausnimmt, der Flüssigkeit unnötiger Weise, wenn auch nur für einen Augenblick, Gelegenheit geboten ist, Kohlensäure aus der Luft aufzunehmen und so das Resultat der quantitativen Bestimmung immerhin beeinflussen wird. Zwar wird man diesen Fehler durch eine zweite Titration, bei der man direkt fast alle durch den ersten Versuch annähernd bestimmte Menge der Lösung zufliessen lässt, sehr einschränken können, indessen dürfte sich schon aus praktischen Gründen die Anwendung eines flüssigen Indikators besser empfehlen; tritt doch auch noch der Umstand hinzu, dass das zur Herstellung des Reagensstreifens benützte Papier häufig nicht vollständig frei von kohlensauren Verbindungen der alkalischen Erden ist.

Es war nun nötig, die nach obiger Tabelle sich im allgemeinen als brauchbar erwiesenen Indikatoren auf ihre Beeinflussung durch Chlorbaryum wie auch durch verdünnte Ammonchloridlösung hin zu prüfen. Der Zweck der ersteren bei der Kohlensäurebestimmung ist bereits oben erwähnt worden, der der zweiten ist der, das durch Zusatz von Aetzbaryt oder Aetzkalk sich abscheidende Magnesiumhydroxyd als Doppelsalz in Lösung zu halten.

Es zeigte sich nun, dass die Reactionsfähigkeit bei den Indikatoren: Phenylblau, Tropaeolin, Viktoriagelb, Auramin, Bleu de Lyon und Gentianablau durch die Gegenwart von Ammonsalzen sehr beeinträchtigt wird und ihre Verwendung bei Gegenwart dieser daher besser ausschliesst. Aus diesem Grunde kamen bei der Prüfung der Brauchbarkeit bei Gegenwart von Ammonsalzen nur noch die in nachfolgender Tabelle angegebenen Verbindungen in Betracht, unter denen ich auch die Empfindlichkeit des Phenolphtalein absichtlich zahlengemäss angeführt habe, trotzdem sich dieser Körper ja bei Gegenwart von Ammonsalzen schon von selbst ausschliesst.

Indikator (Lösungsmittel und Lösungsverhältnis: wie oben).	Zugesetzte Menge des Indikators.	100 cc Wasser + 5 cc Ammonchloridlösung (1 + 3) erforderten bis zur deutlichen Reaction: cc:
Phenolphtalein	0,5 cc	46,4 $^1/_{100}$ N . KOH.
Azolithmin	1 Tropfen	$0{,}15^1/_{100}$ N . KOH.
Jodeosin	„	Wird zwar von Ammonsalzen nicht beeinflusst, doch stört die Alkalescenz des Glases zu sehr, um den Uebergang korrekt und scharf zu gestalten.
Congoroth	0,1 cc	$5{,}1^1/_{100}$ N . HCl, dann zurück: $3{,}4^1/_{100}$ N . KOH.
Rosolsäure		$6{,}5^1/_{100}$ N . KOH. Undeutlich.
Corallin	0,5 cc	Nachdem auf äusserste Empfindlichkeitsgrenze gebracht: $1{,}8^1/_{100}$ N . KOH.
Methylorange	0,2 cc	$1{,}9^1/_{100}$ N . HCl. Dann zurück: $0{,}5^1/_{100}$ N . KOH.
Cochenille	0,5 cc	$1{,}1^1/_{100}$ N . HCl. $0{,}4^1/_{100}$ N . KOH zurück.
Malvenauszug	1,5 cc	Der Farbenübergang ist gegenüber den bei den anderen Indikatoren erhaltenen ein zu undeutlicher und dürfte nur bei Anwendung von Lösungen in Stärke der $^1/_{10}$ N . Lösung eine auf 0,1 cc deutliche Reaktion ergeben.
Uranin O	1 Tropfen	Mit $0{,}1^1/_{100}$ N . Lösung äusserst scharfe Reaktion gebend.
Fluorescein	„	$0{,}2^1/_{100}$ N . KOH.
Haematoxylin	0,5 cc	$0{,}4^1/_{100}$ N . HCl. Die Schärfe der Reaktion erleidet durch die Gegenwart von Ammonsalz um ein geringes Einbusse.
Alcannin	1 cc	$1{,}4^1/_{100}$ N . KOH.
Gallein	0,1 cc	$0{,}1^1/_{10}$ N . KOH.
Curcumin	0,2 cc	Durch Gegenwart von Ammonsalzen scheinbar etwas beeinflusst; unter Anwendung von N . Lösung annähernd genaue Resultate ergebend.
Lakmus	0,2 cc	$0{,}1^1/_{100}$ N . KOH.
Curcuma	0,3 cc	$0{,}5^1/_{100}$ N . KOH.

Ich möchte nicht verfehlen an dieser Stelle zu bemerken, dass eine konzentrierte (gesättigte) Ammonchloridlösung auf Lakmuspapier sauer zu reagieren vermag und interessant ist es, dass Kongorot mit dieser Lösung eine deutliche Rotfärbung, also alkaliche Reaktion zeigt und ebenso Methylorange und auch Haematoxylin mit dieser Lösung schwach alkalisch reagieren. Verdünnt man die Ammon-

chloridlösung, so tritt je nach dem Grade der Verdünnung alsbald eine auch Lakmuspapier gegenüber vollständig neutrale Reaktion ein, wie dies im übrigen auch durch die oben angegebene Tabelle näher beleuchtet ist.

Nunmehr konnte ich zu Versuchen schreiten, bei denen ich ihrem Gehalt nach in der nächstfolgenden Tabelle näher bezeichnete Chlorbaryum- und Ammonchloridlösung verwandte, wie solche je nach Vorschrift, einzeln oder gemengt, bei den betreffenden unten näher beschriebenen Methoden von Pettenkofer, Wolffhügel und Trillich empfohlen worden sind. Als Titerflüssigkeit wählte ich hier gleich die bei den Titrationen der Kohlensäurebestimmung benützte Barythydratlösung, von der

45 CC = 48,50 Milligr. CO_2, also
2,15 CC = 10 CC $^1/_{100}$ N-Säure entsprachen.

Indikator (Lösungsmittel und Lösungsverhältnis wie oben)	Zugesetzte Menge des Indikators	145 cc H_2O + 3 cc $BaCl_2$-lösung (1 + 2) und 2 cc NH_4Cl lösung (1 + 3) nach Pettenkofer	145 cc H_2O + 5 cc Baryumchlorid-Salmiaklösung(30 cc ges. $BaCl_2$ lös. und 20 cc ges. NH_4Cl lös. zu 1 Liter H_2O) nach Wolffhügel	145 cc H_2O + 5 cc $BaCl_2$-lösung (1 + 9) nach Trillich
		erforderten zur Neutralisation, d. h. deutlichen Farbenübergang: Barytlösung:		
Phenolphtalein	0,5 cc	4,3 cc Farbenübergang sehr undeutlich	0,45 cc	0,1 cc
Azolithmin	0,5 cc	1 Tropfen	1 Tropfen	1 Tropfen
Jodeosin		nur dann gute Resultate gebend, wenn der Uebergang der Reaktion in ätherischer Lösung des Jodeosins, welche nach jedesmaligem Zusatz von Titerlösung mit der wässerigen Flüssigkeit durchschüttelt werden muss, beobachtet wird		
Rosolsäure	0,5 cc	0,4 cc		0,1 cc
Corallin	0,5 cc	0,2 cc		0,1 cc
Methylorange	0,2 cc	2,0 cc $^1/_{100}$ N.HCl 0,6 cc $^1/_{100}$ N.KOH zurück 0,15 cc $Ba(OH)_2$		1,9 cc $^1/_{100}$ N.HCl 0,5 $^1/_{100}$ cc N.KOH zurück 0,1 cc $Ba(OH)_2$
Cochenille	0,5 cc	1,2 cc $^1/_{100}$ N.HCl 0,4 cc $^1/_{100}$ N.KOH zurück 0,1 cc $Ba(OH)_2$		1,18 cc $^1/_{100}$ N.HCl 0,4 cc $^1/_{100}$ NKOH zurück 0,1 cc $Ba(OH)_2$
Uranin	1 Tropfen	Mit einem Tropfen $Ba(OH)_2$lösung äusserst deutliche Reaktion ergebend.		
Fluorescein	1 Tropfen	ebenso wie Uranin, doch nicht ganz die Schärfe der Reaktionsempfindlichkeit gebend wie dieses.		
Haematoxylin		0.4 cc $^1/_{100}$ N.HCl 0,1 $^1/_{100}$ N.KOH zurück		
Cyanin	0,2 cc	0,5 cc		0,1 cc
Gallein	0,1 cc	0,4 cc		0,4 cc
Lakmus	0,2 cc	1 Tropfen	1 Tropfen	1 Tropfen
Curcuma	0,3 cc	0,1 cc		0,15 cc

Wie nun aus diesen Tabellen leicht ersichtlich, sind bei der Pettenkoferschen Mischung Lakmus und Azolithmin, wie auch Uranin und Fluorescin als äusserst scharfe Indikatoren zur Benützung sehr geeignet und auch Haematoxylin dürfte in Betracht gezogen werden, während der bei der Trillichen Titrationsmethode angewandte Chlorbaryumzusatz bei den in den Tabelle angeführten Indikatoren sozusagen gar keinen Einfluss auf die Intensität der Reaktion ausübt. Die Wolffhügelsche Mischung steht in ihrer Zusammensetzung zwischen der nach Pettenkofer und der nach Trillich; sie enthält Ammonchlorid wie auch Chlorbaryum in weit geringerer Menge als die Pettenkofersche Vorschrift, weshalb sie die Schärfe der Reaktion unter Benützung der genannten Indikatoren weniger beeinträchtigt als diese.

Weiter unten bei Besprechung der einzelnen Methoden komme ich auf diese Verhältnisse noch näher zurück.

Es war mir nun daran gelegen, das Verhalten der Indikatoren gegenüber den Carbonaten und Bicarbonaten der Alkalien, denen der alkalischen Erden und der Magnesia, je getrennt für sich, wie auch dasjenige gegenüber der freien Kohlensäure näher festzustellen, wobei sich ganz interessante Resultate ergaben, die der Uebersicht halber wiederum in Tabellenform wiedergegeben werden mögen:

Indikator	wird durch freie Kohlensäure (angewandt in wässeriger Lösung)	und durch Gegenwart von: Calciumkarbonat (bzgl. Carbonat der alkalischen Erden)	Magnesiumcarbonat	Alkalicarbonat	Alkalibicarbonat	Alkalibikarbonat + Alkalicarbonat
Phenolphtalein	farblos (starke Beeinflussung)	rosa	rot	rot	farblos	rot
	gegen Carbonate der alkal. Erden schwächer als gegen Carbonate der Alkalien und Magnesia reagierend					
Azolithmin	schwach rötend (ziemlich stark beeinflusst)	blau	schwach blau	bläuend	bläuend	bläuend
Chrysoidin	schwach rötlich gelb	alkalisch gelb	scharfgelb	scharfgelb	scharfgelb	hellgelb
Jodeosin	rötlich	rötlich	durch Alkalescenz des Glases sehr beeinflusst			
Phenylblau	blau	blau	blau	blau	blau	blau
Gentianablau	hellblau	blau Bicarb.: blau	blau, Bicarb.: blau	rot	hellblau	blau
Congoroth	missfarbig bläulich-violett	rötlich	rötlich	rötlich	rötlich	rötlich
Aurin	gelb	alle Carbonate und Bicarbonate: rosa				
Rosolsäure	wie Aurin	wie Aurin				
Corallin	wie Aurin	wie Aurin				
Methylorange	gegenüber freie Kohlensäure: intact	mit Magnesiumcarbonat gelblicher als mit den Carbonaten der alkalischen Erden und Alkalien				
* Cochenille	hellgelb (ziemlich starke Beeinflussung)	alle Carbonate und Bicarbonate: rosa				
Malvenauszug	schmutz-rötlich	Carbonate der alkalischen Erden: rötlich; Bicarbonate der alkalischen Erden und Alkalien, wie auch Carbonate der Alkalien: grünlich.				
Tropaeolin 000	intensiv hochgelb (starke Beeinflussung)	nelkenrot				

Indikator	wird durch freie Kohlensäure (angewandt in wässeriger Lösung)	und durch Gegenwart von: Calciumcarbonat (bzgl. Carbonat der alkalischen Erden)	Magnesiumcarbonat	Alkalicarbonat	Alkalibicarbonat	Alkalibikarbonat + Alkalicarbonat
Uranin O	Fluorescenz je nach Menge der freien Kohlensäure mehr oder minder beeinträchtigt und bei Gegenwart viel freier Kohlensäure ganz aufgehoben	Fluorescenz je nach Konzentration der Carbonat- und Bicarbonatlösung vermehrt oder vermindert				
Fluorescin	durch freie Kohlensäure in weniger starkem Maasse beeinflusst als Uranin	im Uebrigen gleiches Verhalten wie Uranin zeigend				
Haematoxylin	gelb	rot; Bicarb.: rot	blau; Bicarb.: rot	rot	rot	rot
Alcannin	rötlich (ziemlich starke Beeinflussung)	rot; Bicarb.: rot	blau; Bicarb.: rot	blau	rot	Mischfarbe, jedoch blau vorherrschend
Bleu de Lyon	blau	blau; Bicarb.: blau	rot; Bicarb.: blau	rot	blau	
Cyanin	farblos (ziemlich scharfe Beeinflussung)	blau	blau	blau	blau	blau
Gallein	missfarbig bräunlich bis farblos	rot; Bicarb.: rot	blau, länger blau bleibend als Alkalicarbonat; Bicarb.: rosenrot	blau	rosenrot	
Curcumin	hellgelb	hellgelb	dunkelgelb	dunkelgelb bis schwach rötlich	hellgelb	
Bleu de Poirrier C_4B.	hellblau	blau; Bicarb: blau	blau; Bicarb.: blau	rot	bei konzentr. L.: rot bei verdünnt. L.: blau	blau
Flavescin	farblos	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb
Curcuma	hellgelb	durch Carbonate der alkalischen Erden und der Magnesia heller als durch Carbonate der Alkalien; durch sämtliche Bicarbonate: hellgelb				

Während also Phenolphtalein, Azolithmin, Aurin, Rosolsäure, Corallin, Cochenille, Tropaeolin 000, Alcannin und Cyanin von freier Kohlensäure sehr beeinflusst wurden und sich somit eventuell zum qualitativen, wie unter zweckentsprechender Anwendung auch zum quantitativen Nachweis der freien Kohlensäure benützen lassen werden, konnten Haematoxylin, Gallein, Gentianablau, Alcannin, Bleu de Lyon und Bleu de Poirrier durch ihre verschiedenartige Reaktionsfähigkeit gegenüber den Lösungen der Carbonate wie z. T. auch der Bicarbonate der alkalischen Erden, der Magnesia und der Alkalien im Stande sein, die Grundlage zu neuen Methoden behufs der getrennten Bestimmung der einzelnen Carbonate dieser verschiedenen Basen zu bilden. Und in der That gelang es mir mit Hülfe dieser verschiedenen Reaktionsfähigkeit der erwähnten Körper Methoden zur näheren Bestimmung der Menge der vorhandenen verschiedenartigen Carbonate und Bicarbonate zusammenzustellen, über die ich im II. Teile dieser Arbeit an der Hand einer Anzahl von Beispielen näher berichten werde. Die Verwendbarkeit der oben genannten Indikatoren zum Nachweis der freien Kohlensäure soll bei Besprechung der einzelnen Methoden der quantitativen Bestimmung der freien Kohlensäure näher erörtert werden.

Ich wende mich nun zu den einzelnen Titrationsmethoden der Kohlensäurebestimmung[1]). Eine der ältesten Methoden der Kohlensäurebestimmung in Trinkwässern ist die von **Pettenkofer** vorgeschlagene; sie ist in den Sitzungsberichten der kgl. bayr. Akademie der Wissenschaften zu München angegeben[2]), später häufig Gegenstand kritischer Erörterung gewesen und von verschiedenen Autoren verbessert worden. In der von Pettenkofer gegebenen Form lautet dieselbe folgendermassen:

In einen Glaskolben, dessen Oeffnung mit einem Pfropfe

---

1) Die Methoden selbst sind durch fetten Druck der Autornamen derselben hervorgehoben.

2) ausserdem: Journ. f. pract. Chemie 82, pag. 32; Buchners Neues Repert. Bd. X pag. 1; Ztschr. f. a. Ch. 1, pag. 92.

gut verschliessbar ist, werden mit einer Pipette 100 cc Brunnenwasser gemessen. Diesem werden 3 cc einer neutralen, nahezu gesättigten Chlorcalcium- und 2 cc einer gesättigten Salmiaklösung zugefügt. Sodann werden 45 cc Kalkwasser von bekanntem Gehalt hinzugebracht, der Kolben mit einem guten Kautschukpfropfe verschlossen, umgeschüttelt und 12 Stunden der Ruhe überlassen. Der flüssige Inhalt des Kolbens beträgt somit 150 cc. Von diesem werden mit einer Pipette 50 cc herausgenommen (die Flüssigkeit ist stets klar) und mit einer Oxalsäurelösung von genau bekanntem, in zweckentsprechender Weise verdünntem Gehalte, titriert. Zur Titrierung der ganzen Menge braucht man natürlich dreimal so viel Oxalsäure als für 50 cc. Am besten untersucht man zweimal je 50 cc. Der erste Versuch kann nie ganz scharf ausfallen, weil man den Gehalt selbst nicht beiläufig kennt und in der Regel aus Ungeduld über den Punkt der Neutralität hinauskommt. Titriert man aber nur Kubikcentimeterweise vorwärts, so erhält man den Gehalt beim ersten Versuche jedenfalls auf 1 Milligramm Kohlensäure genau. Untersucht man nun neuerdings 50 CC, so kann man sich gleich der gefundenen Grenze nähern und unter eventueller Zuhülfenahme eines Erdmannschen Schwimmers auf $^1/_{10}$ Milligramm Kohlensäure genau titrieren. Das zweite Resultat, was entschieden das schärfere ist, legt man der Rechnung für die ganze Mischung zu Grunde.

Das Ende der Reaktion lässt nun Pettenkofer durch Curcumapapier erkennen, indem so lange Oxalsäurelösung zugesetzt wird, bis ein mit dem Glasstab auf das Curcumapapier gebrachter Tropfen keinen braunen Ring mehr veranlasst.

Die Kalkhydratlösung, an deren Stelle man auch Barytlösung verwenden kann, ist vor Ausführung des Versuches jedesmal frisch gegen die Oxalsäure einzustellen, da sie sich je nach der Art der Aufbewahrung leicht verändert. Die Oxalsäurelösung wählt man am besten in der Verdünnung, dass 1 CC der Lösung = 1 Milligr. CO_2 entspricht: Dieses Ver-

hältnis wird erreicht durch Auflösen von 2,8636 gr fester, krystallisierter Oxalsäure zu einem Liter Wasser[1]) Die Titration selbst geschieht jedoch am besten nach der von Trillich vorgeschlagenen Modifikation in der Weise, dass man anstatt der Oxalsäure zum Zurücktitrieren eine Salzsäurelösung benützt, von der ebenfalls 1 cc = 1 Milligr. CO_2 entspricht. (45,45 cc N . HCl mit Wasser auf 1 Liter verdünnt). Man setzt von dieser zu den 50 cc abpipettierten Flüssigkeit zunächst Säure im Ueberschuss zu und nimmt dann letzteren mit gegen die Säure genau eingestellter Kali- oder Natronlauge zurück. Anstatt der Kalilauge lässt sich natürlich auch die durch die Methode notwendig vorhandene Barytlösung anwenden und diese besitzt gegenüber der Alkalilauge den Vorteil, dass sie unbedingt frei von Carbonat ist, schliesst aber dahingegen den Nachteil der umständlicheren Berechnung in sich.

Die Theorie dieser Bestimmung ergiebt sich leicht: Giebt man zu einem Wasser, welches Kohlensäure an Basen gebunden enthält, Aetzkalk- oder Aetzbarytlösung, so tritt die Kohlensäure an den Kalk bezüglich Baryt, damit unlösliches Carbonat bildend, während sich in der Lösung ein Aequivalent Aetzalkali befindet, das mit dem überschüssig zugesetzten Aetzbaryt bezüglich Aetzkalk zurücktitriert wird. Man ersieht aus den Formeln: $Na_2CO_3 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + 2NaOH$. $NaHCO_3 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + NaOH + H_2O$ und $CO_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + H_2O$ leicht, dass bei dieser Bestimmung also die Menge Kohlensäure bestimmt wird, welche in dem Wasser nicht zu einfach kohlensauren Salzen gebunden ist.

Bei der Wasseranalyse ist nun zu berücksichtigen, dass sich die in dem Untersuchungsobjekte etwa vorhandenen Alkalicarbonate beim Titrieren mit Oxalsäure leicht in Alkalioxalate und statt in einfach kohlensaures Baryum in saures kohlensaures Baryum umsetzen, wodurch man ein Plus von

---

1) Die Aufbewahrung der Oxalsäurelösung geschieht nach Wittstein am besten in dunklen Flaschen.

halbgebundener Kohlensäure erhält. Um dies zu vermeiden, giebt man vor Zusatz des Barytwassers etwas Chlorcalcium- oder Chlorbaryumlösung zu dem zu untersuchenden Wasser, wodurch eine Umsetzung zu Alkalichlorid und Calciumcarbonat bezüglich Baryumcarbonat stattfindet. Ist nun auch Magnesiumcarbonat in dem Wasser vorhanden, so wird sich dieses mit Baryumhydroxyd zu Baryumcarbonat und Magnesiumhydroxyd umsetzen und um letzteres in Lösung zu halten, lässt Pettenkofer vor Zusatz der Barytlösung ausser dem Chlorbaryum auch noch eine bestimmte Menge gesättigte Salmiaklösung zusetzen. Würde dieser Zusatz von Salmiaklösung nicht stattfinden, so müsste ein Plus von halbgebundener + freier Kohlensäure gefunden werden, da sich Magnesiumhydroxyd dann als unlöslich mit dem Niederschlage absetzte. Zwar würde beim Titrieren des überschüssig zugesetzten Kalk- bezüglich Barythydrates der Kalk bezüglich Baryt neutralisiert, worauf sich das Magnesiumhydrat langsam löst, es würde aber immerhin eine zeitraubende Arbeit sein, bis zur Vollendung dieser Reaktion zu warten; auch müsste dann ja der Niederschlag beim Titrieren mit berücksichtigt werden, was wieder unkorrekt ist und andere Fehler ergeben würde. Indem man aber den Salmiakzusatz macht, darf man dann in dem Gemenge von kohlensäurehaltigem Wasser und Kalk- bezüglich Barytwasser den Uebergang des kohlensauren Kalkes bezüglich Baryts aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand nicht durch Erwärmen beschleunigen, weil sonst ein Verlust von Ammoniak eintreten würde.

Wolffhügel [1]) giebt nun an, dass der von Pettenkofer empfohlene Zusatz der gesättigten Ammonchloridlösung etwas Calciumcarbonat in Lösung halte, wohingegen **Trillich** in einem auf der Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Würzburg gehaltenen Vortrage [2]) die von Wolffhügel vorgeschlagene

1) Handb. d. Hygiene über Gewerbekrankheiten II. T. I. Absch. 2. Hälfte pag. 183.

2) vergl. ausserdem: Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, pag. 337.

verdünntere Ammonchloridlösung verwirft unter der Annahme, dass dieselbe die Fällung des Magnesiumhydroxydes nicht vollständig verhindere und die Methode Pettenkofers dahin abändert, dass er ihr folgende Fassung giebt:

1) Der Magnesiagehalt des Wassers wird gewichtsanalytisch bestimmt.

2) 100 cc Wasser werden in einem verschliessbaren Absatzglas mit: 5 cc Baryumchloridlösung 1 : 10 und 45 cc titriertem Barytwasser (7 gr $Ba(OH)_2$ + 0,2 gr $BaCl_2$ im Liter) versetzt, gut geschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. Von der geklärten Flüssigkeit werden zweimal je 50 cc entnommen, ohne den Niederschlag aufzurütteln und nach Zusatz von Phenolphtalein mit Salzsäure titriert, wovon 1 cc = 1 mgr CO_2. Enthalten 100 cc Wasser m mgr Magnesia (MgO) und sind 45 cc Barytwasser = a cc Salzsäure und brauchen 50 cc der geklärten Flüssigkeit b cc Salzsäure zur Neutralisation, so enthält ein Liter Wasser $(a-3\times b-1{,}1\times m)\times 10$ mgr freie + halbgebundene Kohlensäure.

3) Zur gleichzeitigen Bestimmung der Gesamtkohlensäure versetzt man die in dem Absatzglas zurückgebliebenen 50 cc + Niederschlag mit Cochenilletinktur und neutralisiert mit der erwähnten Salzsäure. Braucht man hierzu d cc Salzsäure, so enthält 1 Liter Wasser: $(d-b-1{,}1\times m)\times 10$ mgr Gesamtkohlensäure.

Der ehemalige Vorschlag der Benützung von Curcumapapier bei der Titration, wie dies Pettenkofer vorschrieb, ist inzwischen, den Fortschritten der Zeit entsprechend, umgeändert worden und ich möchte bei dieser Methode die Benützung von Reagenspapier überhaupt nicht empfehlen. Das Unpraktische der Verwendung von Reagenspapier in vorliegendem Falle habe ich bereits oben erwähnt. F. Schulze[1]) ersetzt das Curcumapapier durch den weingeistigen Auszug der Curcumawurzel, während J. Gottlieb[2]) die Anwendung

---

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 9, pag. 292.

2) Journ. f. prakt. Chemie Bd. 107, pag. 488; Zeitschr. f. angew. Chemie 9, pag. 251.

von Lakmustinktur empfiehlt und die Barytlösung vor der Titration noch mit Wasser verdünnen lässt, um die Abscheidung einer festen blauen Verbindung des Farbstoffes mit Baryt, welche in der konzentrierten Lösung hervorgerufen wird, sich jedoch in verdünnter Flüssigkeit nicht bildet, zu verhindern. E. Schulze und M. Märker schlagen sodann die nach Kolbes Vorschrift gewonnene Rosolsäure als Indikator vor, dessen alkoholische Lösung sie nach vorsichtiger Neutralisation mit Kalilauge verwenden lassen. Trillich[1]) endlich empfiehlt im Anschluss an seine Methode die Verwendung von Cochenilletinktur.

Bei der Wahl des Indikators kommt es nun darauf an, ob man die Pettenkofersche Methode in der ursprünglichen Form, also unter Zusatz der Ammonchlorid- und Chlorbaryumlösung anwendet, oder ob man die von Wolffhügel vorgeschlagene Abänderung der Methode oder endlich die von Trillich angegebene Vorschrift innehält. Bei Gegenwart von Ammonsalzen habe ich auf Grund der bei der Indikatorenfrage selbst näher angegebenen Versuche festgestellt, dass sich Azolithmin, Uranin und auch gutes Lakmus als Indikator am besten eignen. Indem sich aber Lakmus in wässeriger Lösung bekanntermassen, auch wenn es in völlig gereinigtem Zustande zur Verwendung gelangt, allmählich zu zersetzen pflegt und man sich daher ohne vorherige Prüfung nie auf die absolute Tauglichkeit der Lakmustinktur verlassen kann, so gebe ich Azolithmin und Uranin den Vorzug, welche beide auch bei den unten angegebenen Versuchen benützt wurden. Bei der Trillich'schen Methode, bei der also kein Ammonchloridzusatz stattfindet, ist man von der Wahl des Indikators nicht so abhängig; hier lassen sich alle gegenüber Alkali und Säure empfindliche Indikatoren verwenden und dürfte in diesem Falle Phenolphtalein in erster Linie empfohlen werden.

Zur Beurteilung der Brauchbarkeit der Pettenkoferschen

---

1) 8. Vers.-Ber. der fr. Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chemie, pag. 41.

Methode war sodann zunächst festzustellen, in welchem Maasse die von Wolfthügel gemachte Beobachtung der Beeinflussung durch Ammonchloridlösung eintrat.

Nach Fresenius[1]) löst sich 1 Teil kohlensaurer Baryt in 14137 Teilen Wasser von 16 bis 20°, nach Kermers[2]) in 12027 Teilen Wasser. 500 cc Wasser löste bei meinem Versuche, den ich mit getrocknetem Baryumcarbonat anstellte, nach 8tägiger Einwirkung 0,0313 $BaCO_3$, während in der gleichen Zeit die gleiche Menge Wasser mit 25 cc einer Ammonchloridlösung (1+3) vermischt: 0,3364 $BaCO_3$ in Lösung enthielt. Bei einem Lösungsversuche mit Calciumcarbonat fand ich nach 8tägiger Einwirkung in 500 cc Wasser: 0,0073 $CaCO_3$ gelöst, während die gleiche Menge Wasser mit 33 cc eine Ammonchloridlösung (1+3) vermischt, nach derselben Zeit: 0,2071 $CaCO_3$ in Lösung enthielt. Ich nehme nun an, dass bei dieser vermehrten Löslichkeit des Baryum- bezüglich Calciumcarbonates diese durchaus nicht als Carbonate in Lösung gegangen sind, sondern vielmehr, dass sich das Baryum- bezüglich Calciumcarbonat in der Kälte allmählich mit Ammonchlorid zu Baryum- bzgl. Calciumchlorid und Ammoncarbonat umgesetzt hat und in Folge dessen die in Lösung vorhandene vermehrte Baryt- bzgl. Kalkmenge erklärt. Diese Umsetzung findet in der Hitze, wie dies schon öfters beobachtet wurde und auch bei Besprechung einer anderen Methode weiter unten näher erörtert werden wird, in noch weit erhöhtem Masse, unter Umständen sogar quantitativ, statt. Die eigentliche, wahre, Löslichkeit der Carbonate der alkalischen Erden in Wasser wird aber durch Gegenwart von Hydroxyden sehr vermindert; bei der hier in Betracht kommenden Methode ist nun verhältnismässig viel Baryumhydroxyd und bei Gegenwart von Alkalicarbonat in dem zu untersuchenden Wasser auch Alkalihydroxyd vorhanden, wodurch also nicht einmal das Löslichkeitsverhältnis des Erdalkalicarbonates in reinem Wasser erreicht wird. Sollte

---

1) Ann. Pharm. 59, pag. 117.

2) Pogg. Ann. 85, pag. 247.

sich diese meine Annahme als richtig erweisen, so musste der Versuch ergeben, dass dieser in seinem Grundprinzipe ja vollständig gerechtfertigter Einwurf Wolffhügels bei Anwendung der Pettenkoferschen Methode in Folge der näheren Verhältnisse keinen Einfluss ausübte:

1 gr frischgefälltes, gut ausgewaschenes Baryumcarbonat wurde mit kohlensäurefreiem Wasser zu 100 cc aufgefüllt und analog der Pettenkoferschen Vorschrift mit 3 cc Chlorbaryum- und 2 cc gesättigter Ammonchloridlösung vermischt, 45 cc Barytlösung zugefügt und die gut gemischte Flüssigkeit, durch einen Kautschukpfropfen wohl verschlossen, 24 Stunden bei Seite gestellt. Je 50 cc der mit Hülfe einer Pipette abgenommenen Flüssigkeit wurden zunächst mit einer verdünnten Salzsäurelösung (1 cc = 1 Milligr CO_2) übersättigt und sodann mit einer gegen diese Salzsäure genau eingestellten Kalilauge zurücktitriert. Als Indikator diente je Azolithmin und Uranin. 45 cc der angewandten Barytlösung entsprachen 48,50 Säurelösung = 48,50 Milligr CO_2.

Versuch I: Indikator: Azolithmin, 0,5 cc.

Zu 50 cc wurden verbraucht: 17,0 cc HCl; 17,0 cc HCl
und 0,85 cc KOH; 0,85 cc KOH

Verbrauchte Menge HCl: je 16,15 cc.

Versuch II. Indikator: Uranin, 1 Tropfen.

17,0 cc HCl;	17,0 cc HCl
0,9 cc KOH;	0,8 cc KOH
entsprechend: 16,1 cc HCl;	16,2 cc HCl.

In beiden Fällen entsprach also die Durchschnittsdifferenz:

48,50 minus 48,45 = 0,05 Milligr CO_2.

Wäre aber Baryumcarbonat als solches in der Flüssigkeit gelöst gewesen, so müsste mehr Säure verbraucht werden, was bei Benützung der Methode in der Praxis ein Minus an Kohlensäure ergeben würde.

Ein mit frischgefülltem Calciumcarbonat in analoger Weise angestellter Versuch führte genau zu demselben Resultate: Hier wurden in dem einen Versuche in 50 cc unter Benützung von Azolithmin als Indikator eine 16,2 und 16,1 cc

Säure äquivalente Menge unzersetzte Barytlösung gefunden, während ein anderer Versuch, bei welchem Uranin als Indikator angewandt wurde, jedesmalig in 50 cc eine 16,15 cc Säure äquivalente Menge Barytlösung anzeigte und die Durchschnittsdifferenz der gesamten Menge also in jedem Versuche wiederum 0,05 Milligr CO_2 gleichkommt.

Bei einem analogen blinden Versuche mit frischgefälltem Calciumcarbonat in Wasser unter lediglichem Zusatze von 3 cc Chlorbaryumlösung und 45 cc Baryumhydroxydlösung und Titration der 24 Stunden wohl verschlossen bei Seite gestellten Flüssigkeit, wurden pro 50 cc der abpipettierten Flüssigkeit ebenfalls je 16,15 und 16,10 cc HCl verbraucht.

In der That waren also diese Versuche geeignet, meine obige Annahme der Umsetzung von Ammonchlorid mit Baryum- bezüglich Calciumcarbonat zu unterstützen und eine durch die Gegenwart von Ammonchlorid bewirkte vermehrte Löslichkeit des Baryum- bezüglich Calciumcarbonates und dadurch hervorgerufene Fehlerquelle bei Anwendung der Pettenkoferschen Methode als nicht zutreffend zu bezeichnen.

Weit näher indessen lag die Vermutung, dass die jedesmalig im Ueberschusse vorhandene Menge Barythydratlösung im Stande sei, die Ammonchloridlösung in freies Ammon und Chlorbaryum zu zersetzen und durch Verflüchtigung von Ammoniak bei undichtem Verschluss oder auch schon durch Uebergang der Ammoniakdämpfe in den leeren Raum des die Mischung enthaltenen Gefässes eine Fehlerquelle bei Anwendung der Methode zu ergeben. Trat eine Umsetzung zwischen Baryum- oder Calciumcarbonat mit Ammonchlorid schon an und für sich wirklich ein, so war bereits hier die Bildung von freiem Ammon durch Umsetzung des nun gebildeten Ammoncarbonates mit Baryumhydroxyd gegeben. Dass nun bei Anwendung der Methode der Verschluss der Flasche ein luftdichter sein muss, ergiebt sich von selbst, es blieb daher nur übrig zu konstatieren, ob das Volumen des leeren Raumes, in dem die Mischung enthaltenen Gefässe auf das Resultat der Untersuchung beeinflussend sei.

100 cc kohlensäurefreies Wasser wurden mit 3 cc

Chlorbaryum- und 2 cc Ammonchloridlösung analog nach der Pettenkoferschen Vorschrift gemischt, sodann mit 45 cc der Barytlösung versetzt und die Flüssigkeit wohlverschlossen 24 Stunden bei Seite gestellt. Der Versuch wurde einerseits in Flaschen angestellt, welche durch die Flüssigkeit fast vollständig gefüllt wurden, und andererseits in Erlenmeyerkolben von $^3/_4$ Liter und solchen von $^5/_4$ Liter Inhalt.

Beim ersten Versuche verlangten 50 cc der abpipettierten Flüssigkeit je: 16,15; 16,10 und 16,05 cc HCl. Indikator: Azolithmin, in Summa also 48,35 cc HCl.

Bei einem anderen gleichartigen Versuche wurden zu 50 cc Flüssigkeit gebraucht je: 16,10; 16,15 und 16,15 cc HCl. Indikator: Uranin, in Summa also 48,40 cc HCl.

Beim zweiten Versuch ($^3/_4$ Literkolben) wurden zur Titration der beiden ersten je 50 cc betragenden Menge abpipettierter Flüssigkeit jedesmalig: 15,70 cc HCl verbraucht, während der Rest, der deutlich kleine Mengen eines weissen Niederschlages ($BaCO_3$) enthielt: 16,70 cc HCl bis zur neutralen Reaktion beanspruchte. Es wurde hier, wie bei allen Versuchen, zunächst mit HCl übersättigt und der Ueberschuss dann mit KOH zurücktitriert; dadurch konnte auch das durch die in Folge des grösseren Luftvolumens in der Flasche vorhandenen Menge Kohlensäure abgeschiedene Baryumcarbonat in fehlerfreie Wirkung treten. In Summa ergaben sich also 48,10 cc HCl, somit ein Minus von 0,4 cc HCl, was 0,4 Milligr CO_2 entsprechen würde.

Bei dem dritten Versuche ($^5/_4$ Literkolben), bei dem die Höhe des Gefässes 25 Ctm betrug, wurde zu den beiden ersten 50 cc der abpipettierten Flüssigkeit verbraucht: je 15,40 und 15,35 cc HCl und zur Titration des Restes, welcher wiederum geringe Mengen abgeschiedenen Baryumcarbonates enthielt: 17,65 cc HCl, in Summa also 48,40 cc HCl; hier entsprach die Differenz also nur 0,1 CC HCl = 0,1 Milligr CO_2.

In einem weiteren Versuche wurden 100 cc kohlensäurefreies Wasser mit 5 cc Chlorbaryumlösung (1 : 10) analog der Trillich'schen Vorschrift gemischt und mit 45 cc

Barytlösung versetzt und ebenfalls 24 Stunden wohlverschlossen bei Seite gestellt.

Je 50 cc der abpipettierten Flüssigkeit verlangten:
16,10; 16,10; 16,15 cc HCl; in Summa 48,35 cc HCl. Indikator: Azolithmin 0,5 cc

und

16,10; 16,15; 16,15 cc HCl; in Summa 48,40 cc HCl. Indikator: Uranin 1 Tropfen.

Der Unterschied in den erhaltenen Resultaten war also durchaus kein bedeutender zu nennen; er zeigte zwar, dass sich bildendes freies Ammon in geringen Mengen sich verflüchtigen kann, dass sich die Grösse der dadurch entstehenden Fehlerquelle indessen ganz nach den obwaltenden Verhältnissen richtet und durch Anwendung von passenden Gefässen, bei denen das Volumen der Flüssigkeit — 150 cc — bis an den Hals der Flasche reicht, der innere Raum des Gefässes also sozusagen vollständig gefüllt ist, überhaupt vermieden wird.

Die bis jetzt angestellten Versuche haben aber auch andererseits ergeben, dass sich Azolithmin wie auch Uranin gleichgut zur Titration bei Gegenwart von Ammonsalzen benützen lassen und an Genauigkeit der Beobachtungsfähigkeit nichts zu wünschen übrig lassen.

Der Zusatz der Ammonchloridlösung geschieht, wie bereits erwähnt, um sich bildendes Magnesiumhydroxyd als Doppelsalz in Lösung zu halten:

$$Mg(OH)_2 + 4NH_4Cl = Mg(NH_4)_2Cl_4 + 2NH_4OH.$$

Kann nun das sich durch vorhandenes Carbonat abscheidende Carbonat der alkalischen Erde auch mit dieser Doppelverbindung in Umsetzung treten, sodass sich die Doppelverbindung $Mg(NH_4)_2Cl_4$ in ihre Componenten auflöst, so tritt $CaCO_3$ mit $2NH_4Cl$ zu $CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3$ in Umsetzung. Ist nun eine Umsetzung von Erdalkalicarbonat mit Ammonchlorid in der That erfolgt, was in sehr geringer Menge ja auch angenommen werden kann, so wird sich das neugebildete Ammoncarbonat natürlich sofort mit einer äquivalenten Menge Baryum- oder Calciumhydroxyd, oder falls das zur Unter-

suchung dienende Trinkwasser Alkalicarbonathaltig gewesen, mit dem während der Reaktion gebildeten Alkalihydroxyd zu freiem Ammon und unlöslichem Baryum- oder Calciumcarbonat umsetzen. Unwesentlich kann aber die Quantität der zugesetzten Ammonchloridlösung nicht sein, weil diese im Verhältnisse zu der vorhandenen Menge Magnesiasalze stehen muss und aus diesem Grunde ist die Wolffhügelsche Mischung zur Bestimmung der Kohlensäure in den meisten Fällen unbrauchbar, indem sie nicht genügend Chlorammonium zur Lösung des Magnesiumhydroxyds und auch zu wenig Chlorbaryum behufs Umsetzung der Alkalicarbonate zu Baryumcarbonat und Alkalichlorid vorschreibt. Die Wolffhügelsche Vorschrift lässt zu 100 cc des zu untersuchenden Wassers 5 cc einer Mischung von 30 cc gesättigter, neutraler Chlorbaryum- und 20 cc gesättigter Ammonchloridlösung zu 1 Liter Wasser zusetzen, während die Pettenkofersche Methode der gleichen Menge Wasser wie bereits erwähnt: 3 cc einer nahezu gesättigten Chlorcalcium bezüglich Chlorbaryum- und 2 cc einer gesättigten Ammonchloridlösung zumischt, Verhältnisse also, die in ihrer Konzentration weit verschieden sind und die von selbst die Unterschiede in dem Grade ihrer Reaktionsfähigkeit ergeben und dadurch auch die Grenze ihrer Brauchbarkeit in der Praxis anzeigen.

Trillich lässt mit Hinweis auf die von Wolffhügel gemachten Bedenken den Ammonchloridzusatz überhaupt weg, wodurch sämtliche vorhandene Magnesia als Hydroxyd ausfällt und das in Folge dessen sich ergebende Plus an Kohlensäure bei der Titration durch eine quantitative Bestimmung der Magnesia berechnet und in Abzug gebracht werden muss. Es lässt sich gegen die Theorie dieser Methode Trillichs kein Einwand finden und die Brauchbarkeit der Methode ergiebt sich schon von selbst. Dass jedoch auch die Pettenkofersche Methode bei Gegenwart von im Verhältnis nicht geringen Mengen Magnesiasalze, wie solche in natürlichen Trinkwässern vorkommen können, ebenso genaue Resultate giebt als die durch die quantitative Bestim-

mung der Magnesia zeitraubendere Methode Trillichs, ergeben folgende elementare Versuche: 100 cc Wasser, welches 0,05314 Magnesiumsulfat gelöst enthielten, nach der Pettenkoferschen Vorschrift mit 3 cc Chlorbaryumlösung (1 + 2), 2 cc Ammonchloridlösung (1 + 3) und 45 cc Barytlösung vermischt, 24 Stunden in wohlverschlossener Flasche bei Seite gestellt, verbrauchten pro 50 cc je: 16,15 cc HCl, in Summa also 48,45 cc HCl, Versuch I mit Azolithmin als Indikator, Versuch II, welcher genau dieselben analytischen Zahlen ergab, mit Uranin als Indikator. 100 cc Wasser mit der gleichen Menge Magnesiumsulfat und nach der Trillichschen Vorschrift mit 5 cc Chlorbaryumlösung (1 + 9) und 45 cc Barytlösung vermischt, verbrauchten nach 24 stündigem Stehen unter festem Verschlusse pro je 50 cc der beiden ersten abpipettierten Flüssigkeitsmengen:

je 9,9 und 9,8 cc HCl mit Azolithmin als Indikator und
je 9,9 und 9,9 cc HCl „ Uranin „ „

Der jedesmalige Rest von 50 cc, welcher neben der Barythydratlösung sämtliche Magnesia als Hydroxyd enthielt, verbrauchte

je 28,75 cc und 28,70 cc HCl, in Summa also auch hier 48,45 cc HCl.

Und ein anderer Versuch, bei welchem 0,1678 Magnesiumsulfat in wässeriger Lösung mit 8,7 cc einer 1,70%igen Natriumcarbonatlösung gefällt, mit kohlensäurefreiem Wasser auf 100 cc ergänzt und nun analog der Pettenkoferschen Methode weiter behandelt wurde, ergab pro 50 cc der abpipettierten Flüssigkeiten ebenfalls ein Verbrauch von je 16,15 cc HCl, in Summa also 48,45 cc HCl.

Die Theorie der Pettenkoferschen Methode ergiebt die Brauchbarkeit derselben bei Anwesenheit von Alkalibicarbonat wie Bicarbonaten sämtlicher Basen und freier Kohlensäure von selbst und lässt etwaige Fehlerquellen nach dieser Richtung hin nur durch Unexaktheit in der Ausführung der Arbeit entstehen. Immerhin stellte ich der Vollständigkeit halber noch 2 Versuchsreihen mit Alkalibicarbonatlösung an, bei denen mir im ersten Falle eine 0,05228%ige $KHCO_3$,

im zweiten Versuche eine 0,05056%ige $NaHCO_3$-Lösung als Untersuchungsmaterial diente und bei denen ich diesmal zum Zurücktitrieren die von Pettenkofer vorgeschlagene Oxalsäurelösung, von der 1 cc = 1 Milligr. CO_2 entsprach, benützte.

Bei Versuch I erforderten 50 cc der abpipettierten klaren Flüssigkeit je 10,60 und 10,55 cc; 10,55 und 10,55 cc Oxalsäure.

Die 45 cc der angewandten Barytlösung entsprachen 43,34 cc Oxalsäure; es waren somit verbraucht: 43,34 minus 31,65 cc (3 × 10,55 cc) = 11,69 cc Oxalsäure entsprechende Menge Barytlösung, was 11,69 Milligr. CO_2 entspricht, welche in der angewandten Menge $KHCO_3$ als nicht zu Monocarbonat gebunden angezeigt wurden. Der theoretischen Berechnung entsprachen: 11,50 Milligr. CO_2.

Versuch II in analoger Weise ausgeführt, erforderte je: 10,00 und 10,10 cc; 10,00 und 10,05 cc Oxalsäure.

Es war somit verbraucht eine 13,34 cc Oxalsäure entsprechende Menge Barytlösung, 13,34 Milligr. halbgebundene CO_2 anzeigend. Der Berechnung entsprachen: 13,25 Milligramm CO_2.

Man würde die mögliche Fehlerquelle dadurch noch etwas vermindern können, dass man eine noch verdünntere Säurelösung als die oben angegebene zum Titrieren verwendet, indessen wird man diese Verdünnung nicht mehr als verdoppeln können, da sonst beim Titrieren anderweitige Unannehmlichkeiten zu Tage treten.

Die Ausführung der Methode verlangt natürlich absolut exaktes Arbeiten und möglichst vollständigen Abschluss der atmosphärischen, kohlensäurehaltigen Luft und lassen sich dann, wie die obigen elementaren Versuche ergaben, sowohl bei Einhaltung der ursprünglichen von Pettenkofer gegebenen Fassung der Methode unter Benützung von Azolithmin oder des von mir für diesen Zweck vorgeschlagenen und in seiner Schärfe noch exakter erscheinenden Uranins als Indikator (schwarze Unterlage bei der Beobachtung!) ebenso genaue Resultate erzielen, als wie wenn man nach der Trillichschen

Methode arbeitet, welche eine quantitative Bestimmung der Magnesia zur Notwendigkeit macht. Bei der Trillichschen Methode tritt noch der Uebelstand hinzu, dass man in den meisten Fällen nur die ersten 50 cc der abpipettierten Flüssigkeit zur Titration benützen kann, da fast beständig den zweiten 50 cc etwas Niederschlag beigemengt ist, der sich durch die Magnesiumhydroxydabscheidung in sehr voluminösem Zustande befindet. Ueber den Wolffhügelschen Vorschlag habe ich mich schon oben geäussert; die im 2. Teile dieser Arbeit bei der Untersuchung natürlich vorkommender Wässer erhaltenen Resultate sind geeignet, die Unbrauchbarkeit seiner Modifikation in den Vordergrund treten zu lassen, wie dies oben bereits ausgesprochen wurde.

Durch die oben beschriebenen Verfahren wurde halbgebundene + freie Kohlensäure, nicht aber ganz gebundene Kohlensäure angezeigt. **Chevalet** versuchte nun eine quantitative Bestimmung der halbgebundenen + der zu einfachen Carbonaten gebundenen Kohlensäure in Wässern bei Gegenwart freier Kohlensäure durch Umsetzung mit Ammonchlorid und Bestimmung des freien Ammons zu bewirken, und verfährt wie folgt:

200 cc des zu prüfenden Wassers werden nach der Filtration mit ungefähr 0,5 gr Salmiak destilliert, die zuerst übergehenden 100 cc in 10 cc sehr verdünnter Schwefelsäure aufgefangen und im Destillat, nach Entfernung der Kohlensäure, die noch nicht durch Ammoniak gebundene Schwefelsäure acidimetrisch bestimmt [1]).

Der chemische Vorgang vollzieht sich nach folgenden Formeln:

$$KHCO_3 + NH_4Cl = KCl + NH_3 + H_2O + CO_2$$

und

$$K_2CO_3 + 2NH_4Cl = 2KCl + 2NH_3 + CO_2 + H_2O$$

und ergiebt somit indirekt den Gesamtbetrag der an Basen gebundenen Kohlensäure.

Die Methode erscheint auf dem Papiere sehr schön,

1) Bull. soc. chim. [2] X, pag. 90. Ausserdem Ztschr. f. a. Ch. VIII, pag. 91. Jahresber. f. F. der Ch. 1868, pag. 846.

muss aber für die Praxis als unbrauchbar bezeichnet werden, aus dem Grunde, weil beständig zu hohe Resultate erhalten werden:

Je 200 cc einer Lösung, welche 0,03563 gr $KHCO_3$ enthielten, sättigten, wie oben behandelt:

3,70; 3,75; 3,85 cc $^1/_{10}$ N . Schwefelsäure.

Das günstigste Resultat: 3,70 cc entspricht: 0,00629 NH_3; 0,03563 gr $KHCO_3$ hätten aber der Theorie nach geben sollen: 0,00605 NH_3.

Je 200 cc einer Lösung, welche 0,02155 gr doppeltkohlensaures Natron enthielt, sättigten unter gleichen Bedingungen: 2,90, 2,80, 2,85 cc $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure.

Das günstigste Resultat: 2,80 cc entspricht: 0,00476 NH_3. Nach der angewandten Menge $NaHCO_3$ berechnen sich jedoch: 0,00436 NH_3.

Die Ursache der beständig zu hohen Resultate bei Ausführung dieser Untersuchungsmethode liegt darin, dass sich Salmiak auch in wässeriger Lösung beim Erhitzen dissociiert, und dadurch mehr Ammoniak ins Destillat übergeht, als den im Wasser vorhandenen Carbonaten entspricht.

Zur Ergänzung stellte ich einen blinden Versuch mit einer bei der obigen Analyse angewandten gleich grossen Menge Salmiak in Wasser an unter Vorlegung von ebenfalls 10 cc $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure. Je nach Dauer des Erhitzens wurden — ohne dass die Lösung etwa zu stark eingedampft wurde — bis zu 0,8 cc $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure (= 0,00136 NH_3) gesättigt.

Da sich natürlich die Zersetzung des Salmiak quantitativ nicht gleich bleibt, so kann der Fehler auch unmöglich durch Korrektion verhindert werden.

Bekanntlich zersetzt sich das schwefelsaure Salz des Ammonium nicht so leicht als das Chlorammonium. Ich stellte daher eine Anzahl Versuche in der obigen Weise an, dabei jedoch das Chlorammonium durch Ammoniumsulfat substituierend. Die Resultate waren aber ebenso ungünstige als die oben erhaltenen, desgleichen ergab ein blinder Versuch mit Ammoniumsulfat, dass auch bei diesem während der

Destillation der wässerigen Lösung Dissociation eintritt und nur der Vollständigkeit halber lasse ich hiermit meine bei der Umsetzung der doppeltkohlensauren Salzlösungen mit Ammoniumsulfat erhaltenen Resultate folgen:

Je 200 cc des Wassers, welches 0,03563 gr doppeltkohlensaures Kali enthielt, in der angegebenen Weise behandelt, sättigten: 3,70, 3,90, 3,80 cc $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure.

Das günstigste Resultat: 3,70 cc entspricht 0,00629 NH_3, während die angewandte Menge $KHCO_3$: 0,00605 NH_3 berechnen lässt.

Je 200 cc des Wassers, welches 0,02155 gr doppeltkohlensaures Natron in Lösung enthielt, erforderten zur Sättigung: 2,85, 3,10, 2,90 cc $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure.

Das günstigste Resultat: 2,85 cc entspricht 0,00484 NH_3, während sich nach der angewandten Menge $NaHCO_3$: 0,00436 NH_3 berechnet. —

Ich wende mich nun zu einzelnen Methoden, welche eine quantitative Trennung der halbgebundenen Kohlensäure von der zu Monocarbonat gebundenen und freien Kohlensäure in Wässern gestatten.

In den Annales de Chimie et de Phys. [4] XIII, 80 [1]) veröffentlichte **M. A. Barthélemy**, dass ihm die Trennung dieser Säuren mit Hülfe des salpetersauren Quecksilberoxyduls exakt gelungen sei, indem dieses Reagens mit den Bicarbonaten einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen gelben Niederschlag erzeugt. Von einer bestimmt verdünnten Quecksilberoxydullösung wird solange zur Probeflüssigkeit zugesetzt, bis der erst entstandene Niederschlag wieder vollständig gelöst ist. Mit den Carbonaten erzeugt das Reagens einen braunen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder löst. Barthélemy empfiehlt nun eine Lösung von 0,5 gr Kaliumbicarbonat zu einem Liter Wasser als Normalflüssigkeit vorrätig zu halten und danach die salpetersaure Quecksilberoxydullösung einzustellen. Ich habe eine grössere Anzahl von Versuchen in

1) Ausserdem Bulletin soc. chim. [2] IX, pag. 371.

dieser Weise angestellt, unter Benützung einer Lösung, welche pro 100 cc: 0,4028 gr doppeltkohlensaures Kali enthielt und kann als Resultat meiner Analysen folgendes aufstellen:

1) Die Quecksilberoxydulsalzlösung ist jedesmal frisch zu bereiten, sofern zwischen den verschiedenen Wasseruntersuchungen grössere Zeitabschnitte liegen, indem die Lösung geneigt ist, sich zu zersetzen.

2) Die Titereinstellung des Reagenses kann nicht gegen eine stets vorrätige Lösung von doppeltkohlensaurem Kali erfolgen, da dieses in wässeriger Lösung mit der Zeit Kohlensäure verliert[1]), sondern sie muss in der Weise erfolgen, dass die Lösung des doppeltkohlensauren Kalis oder irgend eines anderen doppeltkohlensauren Salzes jedesmal frisch bereitet wird und zwar in einem Konzentrationsverhältnis ähnlich dem, in welchem auch das zu untersuchende Wasser Bicarbonat gelöst enthält.

3) Zur Titration wird das zu prüfende Wasser in eine passende Glasstöpselflasche gebracht, so dass nach jedem Zusatz der Quecksilberoxydullösung tüchtig umgeschüttelt werden kann.

4) Es sind mit dem zu prüfenden Wasser zunächst eine Anzahl Prüfungen dieser Art auszuführen, sodass sich der ungefähre Gehalt an Bicarbonaten ergiebt, worauf bei der weiteren Prüfung die nötige Menge des Reagenses möglichst direkt hinzugegeben wird, denn bei langsamer, mit kleinen Unterbrechungen behufs Umschütteln der Flüssigkeit verbundener Titration treten bereits Zersetzungen ein, welche das Resultat beeinflussen.

5) Die Gegenwart freier Kohlensäure in dem zu untersuchenden Wasser ist ohne Einfluss auf das Resultat der Untersuchung.

6) Sind in dem zu untersuchenden Wasser Chloride in Spuren vorhanden, so wird das Resultat der Prüfung nur

---

1) Dieser Thatsache hat auch bereits Th. Salzer in d. Ztschrft. f. a. Ch. XX (1881) pag. 229 Erwähnung gethan.

unwesentlich beeinträchtigt, sind diese jedoch in grösserer Menge zugegen, so fällt die Prüfung — auch bei einiger Uebung — unkorrekt aus.

7) Sind in dem zu prüfenden Wasser kohlensaure Salze anwesend, so ist die Beobachtung des Reaktionsüberganges eine so unscharfe, dass das Resultat als ein für eine quantitative Analyse vollständig unbrauchbares ausfällt.

Aus den Thatsachen nun, dass sich das salpetersaure Quecksilberoxydul sowohl in trockenem Zustande als auch in Lösung, und selbst während der Umsetzung mit den Bicarbonaten leicht zersetzt und ausserdem die Methode eine Anwesenheit von Chloriden und Carbonaten in dem zu prüfenden Wasser ausschliesst, muss diese Untersuchungsmethode ohne Zweifel als für eine für exakte Analysen unbrauchbare bezeichnet werden.

Chr. Lory [1]) vermeidet die Nachteile von Barthélemys Verfahren, indem er phosphorsaures Kupferoxyd in einem geringen Ueberschuss von Salzsäure gelöst verwendet, mit welchem Reagens in den Lösungen von Bicarbonaten Niederschläge, die im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich sind, entstehen. Lory verfährt dann genau wie Barthélemy. Er bereitet sich das Reagens durch Fällen von Kupferchlorid mit phosphorsaurem Natron und Auflösen des ausgewaschenen Niederschlages in möglichst wenig Salzsäure. Diese Kupferlösung wird derart verdünnt, dass 4,4 cc derselben 0,22 gebundener Kohlensäure in einem Liter Wasser entsprechen. Bei der Prüfung eines Wassers hat man dann nur die für 100 cc verbrauchte Anzahl cc der Kupferlösung mit 5 zu multiplizieren, um direkt die Anzahl Centigramme gebundener Kohlensäure im Liter zu erhalten. Der chemische Vorgang bei dieser Bestimmungsmethode der Kohlensäure vollzieht sich wohl nach folgenden Gleichungen:

---

1) Compt. rend. LXVII, pag. 237, Dingl. pol. Journ. CXC, pag. 230, Chem. News XVIII, pag. 169. Jahresber. f. F. d. Ch. 1868, p. 847.

$$Cu_3(PO_4)_2 + 3NaHCO_3 = 3CuCO_3 + Na_3PO_4 + H_3PO_4.$$
$$3CuCO_3 + 2H_3PO_4 = Cu_3(PO_4)_2 + 3H_2O + 3CO_2$$

und

$$Cu_3(PO_4)_2 + 3Na_2CO_3 = 3CuCO_3 + 2Na_3PO_4.$$

E. Nicholson erwähnt nun in Chem. News 25, 137 [1]) derselben Prüfungsmethode — ob unabhängig von Lory oder mit der Prüfungsmethode dieses bekannt, ist nicht ersichtlich — und kommt zu dem Schlusse, dass die Methode dadurch unbrauchbar sei, weil der Uebergang der Reaktionserscheinung ein zu langsamer und dadurch undeutlicher sei.

Auch nach dieser Methode analysierte ich eine Anzahl Bicarbonatlösungen, und gelangte zu den Schlüssen, dass die Methode Lory zwar eine schärfere deutlichere Endreaktion erkennen lässt als die von Barthélemy angegebene und oben erörterte, und dass in dem zu prüfenden Wasser gelöste Calcium-, Magnesium- und Ammonsalze, sowie Chloride, Sulfate, Nitrate und freie Kohlensäure ohne Einfluss auf das Resultat sind, die Endreaktion indessen absolut nicht in der für eine exakte Methode wünschenswerten Schärfe eintritt und dadurch höchst ungleichmässige Resultate ergiebt.

Unerwähnt will ich nicht lassen, dass bei Bereitung des Reagenses eine überschüssige Zugabe von Salzsäure sorgfältig zu vermeiden ist, da der geringste Ueberschuss an Säure eine entsprechende Menge Kupfercarbonat löst und dadurch bedeutende Fehlerquellen erzeugt.

Zur Trennung der freien oder halbgebundenen von der zu neutralen Salzen gebundenen Kohlensäure in Trinkwässern versuchte **Th. Salzer** nach Ztschr. f. a. Ch. XX (1881) pag. 227 das Nesslersche Reagens zu benützen, nachdem er dem zu prüfenden Wasser zuvor wenige Tropfen einer Lösung von 0,315 gr Salmiak in 1 Liter Wasser zugefügt hatte. Bei Gegenwart freier wie auch halbgebundener Kohlensäure giebt der erste Tropfen zugesetzten Nesslerschen Reagenses keine Färbung, dieselbe tritt aber nach weiterem Zusatze des Reagenses je nach Menge der vorhandenen Kohlensäure

1) Durch Jahresber. f. F. d. Ch. 1872, S. 876.

in mehr oder minder scharfem Masse ein und an der Intensität der Färbung der Flüssigkeit kann dann die Menge der Kohlensäure annähernd angedeutet werden. Es gelang jedoch Salzer nicht, diese Beobachtung zu einer quantitativen Bestimmungsmethode der freien und halbgebundenen Kohlensäure in Wässern verwendbar zu machen und Salzer giebt an der angeführten Stelle eine Menge Hindernisse an, welche eine Verwertung dieser Erscheinung zur Aufstellung einer quantitativen analytischen Methode unmöglich erscheinen lassen. —

Wenn man bei der Wasseranalyse gewöhnlich von der freien Kohlensäure spricht, so wird dabei sowohl die mit den Monocarbonaten zu doppeltkohlensauren Salzen verbundene Kohlensäure angenommen, — in dieser Arbeit durchgängig mit halbgebundener Kohlensäure bezeichnet — als auch jene, welche an keine Base gebunden als vollständig freie Kohlensäure in dem Wasser gelöst ist. Im strengeren Sinne aufgefasst, kann man eigentlich nur die letztere als „freie Kohlensäure“ bezeichnen und diese Auffassung ist auch hier inne gehalten.

Zur quantitativen Bestimmung der freien Kohlensäure in Trink- und Mineralwässern benutzte **Pettenkofer**[1]) Kalkwasser, indem er hiervon zu dem zu prüfenden Wasser soviel zufliessen lässt, bis sich alle freie Kohlensäure mit dem Kalk zu doppeltkohlensaurem Kalk verbunden hat. Ist der letztere Punkt eingetreten, so bewirkt der nun entstehende kohlensaure Kalk, der frisch gefällt in Wasser löslich ist, eine alkalische Reaktion. Sollte ausser der freien Kohlensäure in dem Wasser kein kohlensaures Salz vorhanden sein, so tritt bei einem gewissen Punkt natürlich auch alkalische Reaktion ein, hervorgerufen durch den ersten Tropfen überschüssig zugesetzten Kalkwassers. Aus der Menge des verbrauchten, vorher auf seinen Gehalt an Kalk untersuchten Kalkwassers lässt sich dann die Menge des gebildeten doppeltkohlensauren Kalkes und aus diesem die ge-

1) Buchner's Neues Repert. Bd. X, pag. 8.

suchte Menge Kohlensäure berechnen. Als Indikator schlägt Pettenkofer Curcumapapier vor.

Im Prinzip gerade so ist eine Methode von **Leo Vignon** in Comptes rendus 105, 1122 [1]) angegeben: 50 cc des zu prüfenden Wassers werden mit 10 Tropfen einer gesättigten alkoholischen Lösung von Phenolphtalein versetzt und nun vorsichtig und sehr allmählich titriertes Kalkwasser zugefügt, bis die entstehende rote Farbe einen Ueberschuss von Kalk anzeigt. Um diesen Ueberschuss gleichmässig treffen und in Rechnung stellen zu können, versetzt man das gleiche Volumen ausgekochtes destilliertes Wasser oder ausgekochtes Untersuchungsobjekt mit Phenolphtalein und Kalkwasser und fügt bei der eigentlichen Titrierung genau soviel Kalkwasser zu, dass nach dem Gleichbleiben der Färbung (was bei häufigem Bewegen des Untersuchungsobjektes wegen der gegen Ende des Versuches sehr langsamen Bindung der Kohlensäure meist erst nach einer Stunde der Fall zu sein pflegt) dieselbe genau mit derjenigen des Vergleichobjektes übereinstimmt. Aus der Menge des verbrauchten Kalkwassers findet man durch Rechnung diejenige der freien Kohlensäure. Enthält das Wasser Magnesiumcarbonat oder Alkalicarbonate in solcher Menge, dass dieselben die alkalische Reaktion beeinflussen würden, so würde man demselben etwas neutrales Calciumchlorid zusetzen müssen.

M. H. Bretet endlich, empfiehlt im Journ. de Pharm. et Chem. [2]) zur Titration der freien Kohlensäure eine Carbonatfreie Kalihydratlösung anzuwenden unter Benutzung des Phenolphtaleins als Indikator. Wegen der Schwierigkeit aber kohlensäurefreie Kalilauge zu erhalten, schlägt Bretet weiter vor, statt dessen Lösung des kohlensauren Kaliums zu verwenden und verfährt folgendermassen: Man füllt das fragliche Wasser in Stöpselflaschen von 60 cc Inhalt derart, dass die letzteren ganz gefüllt werden. Zu dem Inhalte der ersteren setzt man noch kohlensaures Kali unter fleissigem

1) ausserdem Zeitschr. f. angew. Chem. 28 (1889) pag. 368.
2) Apothekerzeitung 1891 pag. 196.

Umschütteln; das Resultat wird etwas zu schwach sein. Die hierbei zur bleibenden Rötung als notwendig gefundene Menge Kalicarbonat setzt man einer zweiten Flasche auf einmal zu und fügt unter vorsichtigem Schwenken kleine Mengen bis zur dauernden Rötung hinzu. Aus mehreren Versuchen der letzten Art zieht man das Mittel. Um die Gesamtkohlensäure zu bestimmen, wird man nach Ueberführung der freien Kohlensäure in Bicarbonat, die Flüssigkeit mit Normalschwefelsäure in geringem Ueberschuss versetzen, die freie Kohlensäure durch Kochen verjagen und mit Kalilauge zurücktitrieren. Verwendet man zur letzteren Operation Carbonatlösung, so muss die Flüssigkeit natürlich heiss sein.

Wie die Theorien der Methoden von selbst erscheinen lassen, können diese Methoden wohl geeignet sein, genaue Resultate zu geben, sofern man den Endpunkt der Reaktion scharf zu fixieren vermag. Und aus diesem Grunde ist auch hier, ebenso wie bei Anwendung der oben besprochenen Pettenkoferschen Methode der Bestimmung der halbgebundenen + freien Kohlensäure, auf die Wahl des Indikators die grösste Sorgfalt zu verwenden. Wie meine zu Anfang dieser Arbeit niedergelegten Beobachtungen gezeigt haben, sind eine ganze Reihe an dortiger Stelle angeführte chemische Verbindungen gegenüber freier Kohlensäure sehr reaktionsfähig und es musste nunmehr meine nächste Aufgabe sein, den Grad dieser Empfindlichkeit gegenüber freier Kohlensäure näher festzustellen. Eine grössere Anzahl von Versuchen, bei denen ich eine wässerige Lösung freier Kohlensäure, in gleichmässiger Verteilung, als Untersuchungsobjekt und als Titerflüssigkeit eine carbonatfreie Kalilauge entsprechender Verdünnung benützte, führte zu folgenden Schlüssen:

Alcannin liefert keine konstante Zahlen, während Curcumin unter Beobachtung der durch freie Kohlensäure hervorgerufenen hellgelben Farbe bis zu dunkelgelb titriert nur annähernd genaue Resultate ergiebt. Etwas besser eignet sich Gallein und auch Hämatoxylin, sofern man an diese Indikatoren gewöhnt ist und sich durch die in Folge der

Bildung von Bicarbonat eintretende purpurviolette Nüance — besonders beim Haematoxylin — nicht täuschen lässt, sondern bis zum deutlichen Beginn der blauen Farbe Alkalilösung zusetzt.

Bei Benützung von Azolithmin — Titration bis zur konstanten hellblauen Farbe — erhält man selbst bei einiger Uebung immer ungenaue Resultate, welche beständig zu niedrig ausfallen. Dasselbe gilt für gutes Lacmus.

Malvenauszug, welcher durch freie Kohlensäure eine schmutzig-rötliche Farbe annimmt und durch Alkalicarbonat, ebenso wie durch Hydroxyd, grün gefärbt wird, zeigt hier einen mindestens ebenso scharfen Uebergang als das Azolithmin und giebt auch konstant höhere Zahlen als dieses, welche aber immer noch von dem wirklichen Gehalt an freier Kohlensäure zu sehr differieren, um den Indikator für die Bestimmung derselben brauchbar erklären zu können.

Rosolsäure, Aurin und Corallin geben beständig zu niedere Resultate; diese drei Indikatoren scheinen gegenüber freier Kohlensäure bedeutend weniger empfindlich zu sein als Phenolphtalein, welches letztere sich als der empfindlichste Indikator gegenüber freier Kohlensäure auszeichnet. Dem Phenolphtalein fast gleichkommend an Schärfe der Endreaktion ist das Tropaeolin 000, von welchem der Zusatz von einem Tropfen zu 100 cc Wasser genügt, um die Reaktion mit aller Deutlichkeit erkennen zu lassen. Man titriert von der durch die freie Kohlensäure hochgelb bewirkten Farbe bis zur nelkenroten Färbung.

100 cc Wasser, welches neben Bicarbonaten der Alkalien und des Calcium 37,4 Milligr freie Kohlensäure enthielt, verbrauchten mit $^1/_{10}$ N . KOH titriert unter

Benützung v.	Phenolphtalein	als	Indikator:	8,5 cc = 37,4	Mgr CO_2
„	„ Curcumin	„	„	7,9 cc = 34,7	„ „
„	„ Gallein	„	„	8,1 cc = 35,6	„ „
„	„ Haematoxylin	„	„	8,1 cc = 35,6	„ „
„	„ Azolithmin	„	„	7,0 cc = 30,8	„ „
„	„ Malvenauszug	„	„	7,2 cc = 31,7	„ „
„	„ Rosolsäure	„	„	7,8 cc = 34,3	„ „

Benützung v. Aurin als Indikator: 8,0 cc = 35,2 Mgr CO_2
„ „ Corallin „ „ 7,8 cc = 34,3 „ „
„ „ Tropaeolin 000 „ „ 8,6 cc = 37,4 „ „

Etwas anders gestalten sich die Resultate, wenn man nach dem Vorschlage von Pettenkofer und dem analogen von Vignon zur Bindung der freien Kohlensäure Kalk- oder Barythydratlösung verwendet. Während Rosolsäure, und diesen naturgemäss sich anschliessend auch Aurin und Corallin, gegenüber sämtlichen Carbonaten grosse Empfindlichkeit zeigt, reagiert Phenolphtalein mit den Carbonaten der alkalischen Erde bedeutend schwächer als mit Alkalicarbonat und es ergiebt sich aus dieser Thatsache, dass bei Anwendung von Kalk- oder Barytwasser unter Benützung von Phenolphtalein als Indikator etwas geringere Werte erhalten werden wie bei der Titration mit Alkalihydrat- oder Alkalicarbonatlösung.

100 cc reines Wasser, mit unbestimmten Mengen freier Kohlensäure gleichmässig gemischt, verbrauchten mit 3 Tropfen Phenolphtalein titriert: 11,60 cc $^1/_{22}$N . KOHlösung = 23,2 Milligr CO_2, mit 1 Tropfen Tropaeolin 000 titriert: 11,60 cc $^1/_{22}$N . KOHlösung = 23,2 Milligr CO_2.

Hingegen mit einer Barytlösung, von welcher 45 cc = 48,6 cc $^1/_{22}$N . Lösung entsprachen, titriert, trat bei Benützung von Phenolphtalein unter Zumischen der Barytlösung nach Zusatz von 11,9 cc eine Trübung sowie Stich ins Rötliche ein, welcher aber allmählich wieder verschwand. Selbst nach Zusatz von einem weiteren cc $Ba(OH)_2$lösung wurde die anfangs schwach rötlich gefärbte Flüssigkeit wieder farblos, während die Trübung an Intensität zunahm, den Ueberschuss der Barytlösung dadurch also kennzeichnend. Tropaeolin 000 ist gegenüber Calcium- und Baryumcarbonat um ein unbedeutendes empfindlicher als Phenolphtalein.

Die gleiche Menge kohlensäurehaltigen Wassers unter Benützung von Rosolsäure titriert, gab schon mit 10,2 cc der Barytlösung deutlich Rosafärbung, welche nach weiterem Zufügen bis zu 10,6 cc der Barytlösung an Intensität zunahm und das Ende der Reaktion etwas täuschte. Erst bei

11,8 cc Zusatz der $Ba(OH)_2$lösung begann Trübung zu entstehen.

Wiederholung der Versuche führte zu denselben Zahlen. Unter Annahme, dass bei der Titration mit KOH-lösung unter Anwendung von Phenolphtalein und Tropaeolin 000 als Indikator genaue Resultate erzielt wurden, wären zur Bindung der freien Kohlensäure: 10,7 cc Barytlösung nötig gewesen.

Unerwähnt möchte ich an dieser Stelle nicht lassen, dass Phenolphtalein sowohl, als auch Tropaeolin 000 gegenüber Magnesiumcarbonat vollständig ebenso empfindlich sind als Rosolsäure und seine Homologe.

Hat man kieselsäurereiche Wässer zu untersuchen, so eignet sich hier Rosolsäure gar nicht, da diese, ebenso wie Aurin und Corallin, von Kieselsäure schwach beeinflusst wird, während dies bei Phenolphtalein und Tropaeolin 000 nicht der Fall ist.

Die Brauchbarkeit eines Indikators bei der Titration der freien Kohlensäure wird indirekt schon durch seine Reaktionsfähigkeit gegenüber den Carbonaten und Bicarbonaten charakterisiert: je empfindlicher der Indikator gegenüber den Bicarbonaten ist, d. h. je mehr er den Unterschied zwischen Bicarbonat und Carbonat erkennen zu lassen im Stande ist, desto brauchbarer erweist er sich auch für die Titration der freien Kohlensäure, bei der letztere zu Bicarbonatsalz gebunden werden soll und der geringste Ueberschuss an Hydroxyd oder Carbonat den Endpunkt der Reaktion anzeigen muss. Vergleichen wir nach dieser Richtung die Indikatoren: Phenolphtalein, Tropaeolin 000 und Rosolsäure nebst ihren Holomogen, so finden wir, dass

Phenolphtalein mit Bicarbonaten farblos und mit Carbonaten gerötet wird,

Tropaeolin 000 mit Bicarbonaten schwach rosa und mit Carbonaten stark rosa reagiert,

und Rosolsäure sowohl mit Bicarbonaten als auch mit den Carbonaten Rosafärbung zeigt.

Die Reaktionsfähigkeit gegenüber Carbonaten überwiegt also bei Rosolsäure diejenige gegenüber der freien Kohlensäure,

während dies bei Tropaeolin 000 in weit geringerem Maasse der Fall ist und Phenolphtalein in der Intensität gleichbedeutende Veränderung durch Carbonat und freie Kohlensäure, also auch durch Bicarbonat, erfährt.

Es ergibt sich daher von selbst, dass zur Bestimmung der freien Kohlensäure in Trink- und Mineralwässern durch Anwendung von Kalilauge oder Kaliumcarbonatlösung unter Benützung von Phenolphtalein oder Tropaeolin 000 als Indikator die genauesten Resultate erzielt werden.

Man nimmt die Titration am sichersten in Flaschen mit engem Halse vor, welche man bei der Titration fest verschliessen kann; zunächst bringt man den Indikator mit wenig kohlensäurefreiem Wasser in das Gefäss — bei den gewöhnlichen Trinkwässern kann man sich zum Abmessen der Pipette bedienen; ich habe hierbei nie einen Verlust an freier Kohlensäure konstatieren können — mischt dann eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Wassers hinzu, und titriert nun unter möglichster Vermeidung von zu heftigem Schütteln, da hierdurch sonst ein Kohlensäureverlust eintreten würde. Bei den gewöhnlichen Süsswässern wendet man am besten eine Kalilauge von $^1/_{20}$ N.-Stärke oder die bei der Pettenkoferschen Methode zur Rücktitration der überschüssig zugesetzten Menge Säure benützte $^1/_{22}$ N.-Lösung, bei Mineralwässern eine solche von $^1/_{10}$ N.-Stärke an. Hat man sehr kohlensäurereiche Wässer zu untersuchen, so werden diese am besten unter Vermeidung von Kohlensäureverlust mit ausgekochtem destilliertem Wasser in passendem Verhältnisse verdünnt.

Der chemische Vorgang vollzieht sich nach folgenden Formeln:

Bei Anwendung von Hydroxydlösung:

$$\overset{2\times56=112}{2\,KOH} + \overset{44}{CO_2} = K_2CO_3 + H_2O \text{ und}$$

$$K_2CO_3 + \overset{44}{CO_2} = K_2CO_3.CO_2.$$

Hier zeigen also 112 KOH:88 CO_2 an, oder

1 cc $^1/_{10}$ N.-Lösung = 0,0044 CO_2 und

1 cc $^1/_{22}$ N.-Lösung = 0,0020 CO_2.

Bei Anwendung von Carbonatlösung:

$$\overset{138}{K_2CO_3} + \overset{44}{CO_2} = K_2CO_3 . CO_2$$

138 K_2CO_3 zeigen also 44 CO_2 an, oder

1 cc $^1/_{10}$ N.-Lösung = 0,0022 CO_2.

Es sei noch bemerkt, dass übrigens **Pettenkofer** bereits im Sitzungsbericht der math. phys. Klasse der kgl. bayr. Akademie der Wissenschaften 1875, Heft 1[1]) auf die Thatsache aufmerksam gemacht hat, dass Wasser, welches freie Kohlensäure absorbiert enthalte, einen um so grösseren Zusatz von verdünnter Lösung eines Alkalis z. B. von kohlensaurem Natron, erträgt, je mehr freie Kohlensäure dasselbe enthält. Eine bestimmte Methode gibt Pettenkofer an dieser Stelle allerdings nicht an, sondern verweist nur noch auf den Indikator Rosolsäure als qualitatives Unterschiedsmerkmal für freie und an Basen gebundene Kohlensäure. —

Um diejenige Menge Kohlensäure, welche zu Monocarbonaten gebunden in Trink- und Mineralwässern vorkommt, zu bestimmen, kann man sich der bekannten Titration mit Säure entsprechender Verdünnung bedienen, wobei aber der Endpunkt der Reaktion durch einen für freie Kohlensäure unempfindlichen Indikator angezeigt werden muss, sofern man die Operation in der Kälte ausführt, während, wenn man Säure im Ueberschuss zugibt, dann zunächst durch Kochen die freie Kohlensäure vertreibt, und nun die überschüssige Menge Säure zurücktitriert, jeder für Säure und Base empfindliche Indikator benützt werden kann. Im letzteren Falle — also bei Anwendung von Siedehitze — bilden sich Niederschläge von schwefelsaurem Erdalkali, welche die Genauigkeit der Reaktion zwar nicht wesentlich beeinträchtigen, die Beobachtung aber immerhin unbequem machen. Es war daher mit Freude zu begrüssen, als **P. Soltsien** in der Pharm. Ztg. 1892 pag. 361 darauf hinwies, dass auch bei Wasseranalysen Titrationen unter Benützung von Methylorange als Indikator in der Kälte günstige Resultate liefern, indem

1) Ausserdem Dingl. pol. Journ. 217, 158; Ztschr. f. a. Ch. XV (1876) pag. 353.

Methylorange durch die im Wasser bereits vorhandene und durch die in Folge der Titration sich bildende freie Kohlensäure nicht beeinflusst wird[1]) Soltsien verfährt folgendermassen: Etwa 250 cc Wasser — bei solchen mit vielen kohlensauren Verbindungen genügen 100 cc — werden nach Zusatz von ganz wenig Methylorange mit einer Schwefelsäure oder Salzsäure von genau bestimmtem Gehalte kalt bis zur eben eintretenden rötlichen Färbung titriert. Die anzuwendende Säure wird zweckmässig so hergestellt, dass 1 cc etwa 0,001 CO_2 äquivalent ist. Die auf diese Weise aus der Anzahl cc Säure durch Umrechnung ermittelte Menge Kohlensäure entspricht der vorhandenen gebundenen. Wenn nicht mehr als Spuren von Borsäure, wie sich solche nicht selten in Wässern finden, vorhanden sind, können diese bei dem Verfahren unberücksichtigt bleiben; grössere Mengen würden besonders zu bestimmen sein. Auch auf etwaige Spuren von Phosphorsäure und darauf, dass saure Phosphate Methylorange nicht röten, wird in den meisten Fällen nicht Rücksicht zu nehmen sein. Kieselsäure, welche als unverbunden im Wasser vorhanden angenommen wird, scheint aus diesem Grunde einen Fehler nicht zu bedingen.

Die Intaktheit des Methylorange gegenüber freier Kohlensäure hatte ich bereits in meinen zu Anfang dieser Arbeit niedergelegten Beobachtungen über die Indikatoren erwähnt; auch Tropaeolin 00 wird — im scharfen Gegensatze zu Tropaeolin 000 — von freier Kohlensäure nicht beeinflusst und es lag daher nahe, auch diesen Indikator für die Titrationszwecke geeignet erscheinen zu lassen.

Wie vergleichende Versuche indessen ergaben, reagiert Tropaeolin 00 gegenüber Säure und Base bei weitem nicht so scharf als Methylorange und aus diesem Grunde werden mit dem ersteren Indikator auch konstant ungleichmässige Zahlen erhalten, die für eine exakte Wasseranalyse unbrauchbar sind.

25 cc einer Flüssigkeit, welche Bicarbonate der Alkalien, des Calciums und der Magnesia nebst freier Kohlensäure

1) Auch Lunge hat die Anwendung von Methylorange zur Titration von Carbonaten mittelst Säure in der Kälte empfohlen.

gelöst enthielt, enthielten nach der Verdünnung mit der 3fachen Menge kohlensäurefreien Wassers nach der Pettenkofer'schen Methode geprüft:

45,30 Milligr halbgebundene + freie CO_2,

also 100 cc = 181,20 Milligr halbgebundene + freie CO_2.

50 cc derselben Flüssigkeit behufs Feststellung der freien Kohlensäure mit $^1/_{10}$ N. KOH unter Benützung von Phenolphtalein als Indikator titriert, verlangten 12,9 cc $^1/_{10}$ N. KOH = 56,76 Milligr CO_2 anzeigend,

also 100 cc = 113,52 Milligr freie CO_2.

100 cc derselben Flüssigkeit nach Soltsien mit Methylorange und Salzsäure (1 cc = 1 Milligr CO_2) bis zur beginnenden rötlichen Färbung titriert, verbrauchten: 67,7 cc Säure = 67,70 Milligr zu Monocarbonaten gebundene, und 67,70 Milligr mit diesen zu Bicarbonaten gebundene CO_2.

Kontrolversuche führten zu denselben Resultaten.

Unter Benützung von Tropaeolin 00 titriert, wurden 69,8 cc Säure verbraucht, die also 69,8 Milligr CO_2 anzeigten, welches Resultat von den wirklichen Verhältnissen um 2 Milligr differiert.

Wie leicht ersichtlich ist die bei der Titration frei werdende Kohlensäure auf das anwesende Methylorange absolut ohne Einfluss und ergibt sich aus diesem Grunde die Brauchbarkeit der Titrationsmethode bei Wasseranalysen von selbst.

Nur möchte ich aber an dieser Stelle den Einfluss der Kieselsäure bei der Titration unter Benützung von Methylorange näher erörtern.

Methylorange zeigt nämlich gegenüber reiner Kieselsäurelösung merkwürdigerweise alkalische Reaktion und zwar in einem Maasse, dass dies bei kieselsäurereichen Wässern auf das Ergebnis der Analyse von Einfluss sein kann. Zu meinen Versuchen diente eine gallertartig gefällte Kieselsäure, welche durch 8 Tage langes Auswaschen mit reinem Wasser von etwaigem Alkaligehalt wie auch von der im Ueberschusse angewandten Säure völlig befreit war. Eine klare, wässerige Lösung dieser Kieselsäure,

welche im Liter etwas mehr als 0,1 SiO_2 enthielt, reagierte gegenüber:

Lakmuspapier: schwach sauer,

Azolithmin: schwach sauer,

Phenolphtalein: schwach sauer; circa 40 cc der Flüssigkeit mit 1 Tropfen $^1/_{10}$ N. KOH noch nicht rot bleibend,

Alcannin: schwach sauer,

Haematoxylin: schwach sauer,

während Methylorange eine gelbe Färbung zeigte und selbst nach Zusatz einiger Tropfen $^1/_{20}$ N. HCl diese Farbe behielt. Gibt man zu der nach genügendem Zusatz von Salzsäure schwach rot gefärbten Flüssigkeit abermals wenig der wässerigen Kieselsäurelösung, so tritt sofort ein Farbenumschlag ins gelbe ein.

20 cc einer Natriumcarbonatlösung, welcher 22,6 cc $^1/_{22}$ N. HCl unter Benützung von Methylorange als Indikator entsprachen, verlangten nach Zusatz von

100 cc SiO_2-lösung: 25,2; 25,3 und 25,9 cc HCl

und

100 cc SiO_2-lösung für sich 3,2 cc derselben HCl-lösung bis zur beginnenden Rötung.

Die alkalische Reaktion von Kieselsäurelösung gegenüber Methylorange ist also unzweifelhaft.

Wie ich durch geeignete Versuche konstatierte, vermag die Kieselsäure auch bei gewöhnlicher Temperatur die Carbonate allmählich zu zerlegen, dabei kieselsaure Verbindung gebend, und ich pflichte daher der Ansicht bei, dass die Kieselsäure in den meisten Wässern an Basen gebunden vorkommt. Wie nun aber die Beispiele aus der analytischen Praxis ergeben, ist der Gehalt an Kieselsäure bezgl. kieselsaurer Verbindung in den Wässern ein solch geringer, dass er in den meisten Fällen bei Anwendung obiger Methode nicht in Betracht kommt und ich werde im 2. Teile dieser Arbeit an der Hand einer Anzahl von Untersuchungen natürlich vorkommender Wässer das überaus praktische des Soltsienschen Vorschlages noch näher beleuchten.

Es lässt sich nun recht gut die Bestimmung der freien,

halbgebundenen und zu einfachen Carbonaten gebundenen Kohlensäure leicht zu einer Titrationsarbeit vereinigen, indem sich Methylorange mit Phenolphtalein vermischt anwenden lässt, ohne dass dabei die Beobachtungsfähigkeit durch die Gegenwart von Phenolphtalein beeinträchtigt wird.

Setzt man einer bestimmten Menge des zu untersuchenden Wassers zunächst Phenolphtalein zu und titriert mit $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ N. KOH bis zur beginnenden Rotfärbung, so erfährt man die vorhandene Menge freie Kohlensäure; fügt man nun zu dieser Flüssigkeit einen Tropfen Methylorange und titriert alsdann mit HCl entsprechender Verdünnung bis zur beginnenden Rotfärbung, so wird damit sämtliche in der Flüssigkeit zu einfach Carbonat gebundene Kohlensäure angezeigt, welche nach Abzug der durch die erste Operation an KOH zu Carbonat gebundenen CO_2 die im Wasser vorhandene Menge zu Monocarbonaten gebundene Kohlensäure ergibt.

In jedem Wasser, welches Kohlensäure in freiem Zustande gelöst enthält, sind sämtliche kohlensaure Verbindungen als doppeltkohlensaure Salze gelöst vorhanden; die in Bicarbonatverbindung vorhandene Kohlensäure ergibt sich daher durch Verdoppelung der als zu Monocarbonaten gebunden vorgefundenen Menge Kohlensäure.

Man kann bei dieser Titration der freien Kohlensäure ausser Phenolphtalein auch schon direkt Methylorange zufügen und muss dann bis zur schwach himbeerroten Färbung, welche sich ebenfalls sehr genau beobachten lässt, titrieren, indessen ist es jedenfalls angenehmer, Methylorange erst nach Bestimmung der freien Kohlensäure mittelst Phenolphtaleins, zuzufügen.

Eine Bicarbonat und freie Kohlensäure enthaltende Flüssigkeit enthielt nach Prüfung mit der Pettenkoferschen Methode

pro 100 cc = 48,65 Milligr halbgebundene + freie CO_2.

100 cc derselben Flüssigkeit mit Phenolphtalein versetzt und dann mit $^1/_{10}$ N. KOH bis zur beginnenden rötlichen Färbung titriert, verlangten hierzu: 8,5 cc $^1/_{10}$ Lösung =

37,4 Milligr freie CO_2, sodann mit einem Tropfen Methylorange vermischt und mit HCl (1 cc = 1 Milligr CO_2) bis zur beginnenden Rötung titriert, erforderten: 30,3 cc HCl = 30,3 Milligr CO_2, welche in der gesamten Flüssigkeit zu einfachen Carbonaten gebunden vorhanden waren.

Nach der Gleichung: 10 : 22 = 8,5 : X, entsprechend dem Vorgange:

$$KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O \text{ und}$$
$$K_2CO_3 + CO_2 = K_2CO_3 . CO_2,$$

waren 18,7 Milligr CO_2 mit den zur Bestimmung der freien CO_2 benützten 8,5 cc $^1/_{10}$ N.KOH zu K_2CO_3 verbunden und diese Menge CO_2 von 30,3 Milligr CO_2 abgezogen, zeigt 11,6 Milligr CO_2 als Monocarbonate in der ursprünglichen Flüssigkeit vorhanden an.

Die Resultate sind also wohl geeignet, die Brauchbarkeit dieser einfachen und schnell auszuführenden Operation behufs Bestimmung der freien und an Basen gebundenen Kohlensäure in natürlich vorkommenden Wässern festzustellen. — —

Unter den Methoden der Kohlensäurebestimmung in Trink- und Mineralwässern gibt es eine Anzahl solcher, deren Prinzip darin besteht, die freie + halbgebundene Kohlensäure durch Erhitzen des Wassers unter gleichzeitigem Durchleiten eines Stromes kohlensäurefreier Luft frei zu machen, worauf sie in geeigneter Weise von entsprechenden Körpern absorbiert wird, welche sich je nach Vorschrift entweder in fester Form oder in Lösung befinden. Und in dem letzten Umstande liegt hauptsächlich die Verschiedenheit der Methoden.

Unter Benutzung der bekannten Pettenkofer'schen Methode der Kohlensäurebestimmung in der Luft etc. arbeitete **F. Schulze** eine quantitative Bestimmungsmethode der Kohlensäure vornehmlich zu agrikulturchemischen Versuchszwecken aus, die eventuell auch bei Untersuchnng der Wässer benutzt werden kann. Der genannte Autor ver-

öffentlichte seine Methode in der landwirtschaftlichen Versuchsstation Bd. 12, S. 1[1]).

Das Prinzip besteht in der Absorption der Kohlensäure durch titrierte und abgemessene Barytlösung, darauf folgender volumetrischer Bestimmung des ungesättigten Baryts durch titrierte Oxalsäurelösung und Berechnung der Kohlensäure aus den so erhaltenen Zahlen. Als Absorptionsgefäss dient ein Varrentrapp-Will'scher Kugelapparat, dessen mittlere kleine Kugel um eine Anzahl von drei solcher, in gerader Richtung aneinander gereihte Kugeln vermehrt ist. Die zu bestimmende Kohlensäure wird mittelst eines sehr langsamen, zwei Stunden lang währenden Stromes kohlensäurefreier Luft durch die im Kugelapparat enthaltene Barytlösung getrieben. Diese wird dann in ein kleines, mit dünner, leicht zu durchstechender Kautschukplatte überbundenes Kochfläschchen gegossen, dessen eingeschlossene Luft zuvor durch ein hineingehängtes Stückchen Aetzkali von Kohlensäure befreit worden ist. Der ausgeleerte Kugelapparat wird mit gekochtem heissem Wasser ausgespült, das Spülwasser mit der Barytlösung vereinigt, das Ganze mit etwas Curcumatinctur und darauf so lange mit titrierter Oxalsäurelösung versetzt, bis die kurz vor dem Sättigungspunkt eintretende dunkelbraune Färbung der Flüssigkeit in eine hellgelbe übergegangen ist.

In ähnlicher Weise lässt **O. Vibrans**[2]) die Kohlensäure mit Hülfe titrirter Barytlösung bestimmen. Die Vorteile seines Verfahrens bestehen hauptsächlich in der Angabe einer möglichst praktischen Zusammenstellung des Apparates, während das Prinzip der Bestimmung ebenfalls im Zurücktitrieren der die Kohlensäure absorbierten vorgelegten volumetrischen Barytlösung liegt, sodass ich nur auf die Literaturangabe hingewiesen haben möchte.

---

1) Vergl. ausserdem Ztschr. f. a. Ch. IX (1870) S. 290; Jahresber. f. F. d. Ch. 1870 pag. 972.

2) Arch. Pharm. [3], 5, pag. 419; Jahresber. f. F. d. Ch. 1874, p. 977.

P. Wagner[1]) ändert die Schulze'sche Methode dahin ab, dass er die im Titrierfläschchen enthaltene Luft anstatt durch Aetzkali durch Hindurchstreichenlassen eines Stroms kohlensäurefreier Luft reinigt, sowie die titrierte Barytlösung nicht in den Varrentrapp-Will'schen Apparat, sondern in eine Flasche bringt, in der nachher gleich die Titration vorgenommen werden kann.

Houzeau endlich, giebt in den Ber. d. chem. Ges. 6, pag. 568, eine Methode an, bei welcher er die Kohlensäure in titrierte, etwas Zinkoxyd enthaltende Natronlauge leitet, sodann mit Chlorbaryum das gebildete Natriumcarbonat ausfüllt und durch titrierte Säure den Gehalt der filtrierten Lösung ermittelt.

Das Zinkoxyd soll dazu dienen, anzuzeigen, ob hinlänglich Alkali angewandt ist, denn sowie alles Natron neutralisiert ist, fällt Zinkcarbonat aus.

Dieses Verfahren scheint indessen den praktischen Verhältnissen weniger zu entsprechen; wohl hat die zur Absorption dienende Natronlauge gegenüber der Barytlösung in Folge ihrer Konzentration den Vorzug einer besseren Absorptionsfähigkeit, doch setzt sie eine absolut kohlensäurefreie Lauge voraus und giebt durch die unbedingt nötige Filtration und den dadurch bewirkten Einfluss der kohlensäurehaltigen atmosphärischen Luft sehr leicht Veranlassung zu Fehlerquellen.

Verfährt man nach dem von Wagner angegebenen Verfahren, so werden brauchbare Resultate erzielt, doch lässt sich die Methode bei der Wasseruntersuchung mit günstigem Resultate nur da verwenden, wo die Menge der Kohlensäure und der kohlensauren Salze keine so grosse ist. Vor allem ist aber vor dem Kochen des Wassers eine Umsetzung der Alkalibicarbonate mit Chlorbaryum durch Zusatz einer Lösung des letzteren zu bewirken, da sonst Fehlerquellen entstehen, über die ich weiter unten noch ausführlicher zu sprechen kommen werde.

1) Ztschr. f. a. Ch. IX (1870) pag. 445; Jahresber. f. F. d. Ch. 1870, pag. 972.

Bei meinen Versuchen war die Barytlösung in einer mit 2 Oeffnungen versehenen Woulfschen Flasche enthalten. Die zweite der Oeffnungen war durch ein Natronkalkrohr mit dem Aspirator verbunden und somit vor Kohlensäurezufuhr aus der atmosphärischen Luft geschützt. Bei Anwendung der Methode ist eine ruhige Kohlensäureentwicklung, bezüglich ein nur langsames Durchleiten von Luft unbedingtes Erfordernis, da im anderen Falle der Luftstrom gerne etwas Kohlensäure mit sich fortreisst, ohne dass letztere von der Barytlösung absorbiert wird. Man kann diesen Fehler auch nicht dadurch korrigieren, dass man der Woulfschen Flasche noch ein gewogenes Natronkalkrohr anschliesst und dessen Gewichtszunahme mit in Anrechnung bringt, da der Natronkalk schon bei einigermassen schneller Luftdurchfuhr aus der in der Woulfschen Flasche befindlichen Barytlösung Feuchtigkeit anzieht und somit ein Plus an Kohlensäure ergeben würde.

Die Titration mit Oxalsäure lässt sich gleich in der Woulfschen Flasche, welche die unzersetzte Barytlösung + abgeschiedenes Bariumcarbonat enthält, vornehmen, da eine Umsetzung zwischen dem Baryumcarbonat und dem sich bildenden Bariumoxalat, vorläufig wenigstens, nicht stattfindet. Als Indikator habe ich hierbei eine Benützung von Phenolphtalein als am geeignetesten gefunden; Phenolphtalein giebt bei dieser Titration (Oxalsäure) ungleich schärfere Reaktion als Azolithmin. Es ist indessen nötig, die erste Entfärbung des Phenolphtaleins als Sättigungspunkt der überschüssigen Barytlösung anzusehen. Wartet man nämlich nach dem Eintritt dieser Reaktion noch kurze Zeit, so nimmt die Flüssigkeit wieder rötliche Färbung an, wohl dadurch hervorgerufen, dass Baryumcarbonat, besonders in frisch gefälltem Zustande, in geringer Menge löslich ist, und diese gelöste Menge Baryumcarbonat sich immer wieder mit der 1 bis 2 Tropfen im Ueberschusse vorhandenen Oxalsäurelösung umsetzt, Baryumoxalat und freie Kohlensäure bildend, worauf das nunmehr in geringer Menge gelöste Baryumcarbonat wieder Rotfärbung — alkalische Reaktion — verursacht.

Schon dadurch, dass Baryumcarbonat für sich in der Flüssigkeit in geringer Menge löslich ist, wird bei der Titration schon sofort ein geringer Mehrverbrauch von Oxalsäure nötig sein und daher die Kohlensäuremenge um ein unbedeutendes zu niedrig anzeigen; dieser äusserst minimaler Fehler dürfte aber wohl als in den Fehlergrenzen einer Methode überhaupt zu bezeichnen sein und daher eine Berücksichtigung nicht verdienen.

Es lässt sich bei dieser Methode eine gesamte Bestimmung der freien + halbgebundenen wie der zu Monocarbonaten gebundenen Kohlensäure bewirken unter Innehaltung von Vorschriften, die ich weiter unten bei Besprechung der gewichtsanalytischen Bestimmungen näher angeben werde und auch dort mit analytischen Versuchen ergänzen will.

B. Methoden der Kohlensäurebestimmung, welche auf dem Prinzipe der Gewichtsanalyse beruhen.

Zur Bestimmung der Gesamtkohlensäure giebt **Fresenius** eine Methode in seiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., pag. 438, an. Nach Berechnung kann man dann aus der Gesamtanalyse ersehen, wie viel Kohlensäure ausser der zu einfach kohlensauren Salzen gebundenen vorhanden ist. Die Methode ist folgende:

Man versetzt Chlorcalcium- oder besser Chlorbaryumlösung mit überschüssiger Ammonflüssigkeit, erhitzt die Mischung eine kurze Zeit lang zum Kochen, wobei sich alle von der Ammonflüssigkeit angezogene Kohlensäure als kohlensaurer Baryt abscheidet und filtriert dann noch heiss unter möglichster Abhaltung der Luft klar ab. Von dieser frisch bereiteten Lösung bringt man etwa 50—80 cc in eine circa 300 cc fassende Kochflasche, lässt eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Wassers zufliessen und verschliesst die Flasche mit einem Kautschukpfropfen. Enthält das Wasser nur freie Kohlensäure, so bleibt die Mischung anfangs klar, weil sich nach Ansicht von Fresenius zuerst nur carbaminsaures Ammon bildet, enthält es aber auch

kohlensaure Salze, so findet gleich anfangs eine teilweise Fällung von kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem Baryt statt. Da die Umsetzung des carbaminsauren Ammons bei Einwirkung von Wasser in der Kälte nur allmählich und bei Anwesenheit freien Ammoniaks besonders langsam von statten geht, so muss die Flüssigkeit erhitzt werden, um alle Kohlensäure in Form von kohlensaurem Kalk oder Baryt zu fällen. Fresenius lässt daher die Kochflasche in ein hohes, mit Wasser gefülltes Gefäss stellen und das Wasser zum Sieden erhitzen. Der Inhalt der Kochflasche nimmt dabei eine Temperatur von 98° C. an und die Fällung ist nach $1^1/_2$- bis 2stündigem Erhitzen eine vollständige. Schwächere Erhitzung führt nur nach längerer Zeit zum Ziel, wallendes Sieden aber ist gänzlich zu vermeiden, weil sich bei solchem durch die Einwirkung des Chlorammoniums auf die kohlensauren alkalischen Erden kohlensaures Ammon verflüchtigt. Den sich abgeschiedenen kohlensauren Baryt oder kohlensauren Kalk bestimmt man entweder gewichtsanalytisch oder massanalytisch. Zum Zwecke der gewichtsanalytischen Bestimmung lässt Fresenius dann den Niederschlag in der Weise auswaschen, dass er die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit rasch durch ein dem Luftzutritt möglichst abzuschliessendes Filter abgiesst, dann das Glas wieder mit etwas kohlensäurefreiem Ammon enthaltendem Wasser füllt, absitzen lässt und wieder aufs neue abgiesst. Dieses Auswaschen ist noch einmal zu wiederholen, worauf der Niederschlag aufs Filter gebracht und solange ausgewaschen wird, bis derselbe chlorfrei ist. Aus der Menge des getrockneten und geglühten kohlensauren Baryts (oder kohlensauren Kalks) lässt sich dann die Kohlensäure berechnen.

Meine, nach dieser Methode angestellten Versuche mit doppeltkohlensaurem Kali und doppeltkohlensaurem Natron hatten folgende Resultate:

Doppeltkohlensaures Kali:

Angewandte Menge: Je 0,05228 zu 100 cc Wasser gelöst, ergaben:

Versuch I: 0,0988 $BaCO_3$ = 22,02 Milligr. CO_2
Versuch II: 0,1002 „ = 22,37 „ „
Versuch III: 0,0999 „ = 22,31 „ „

Nach der Berechnung enthält die angewandte Menge $KHCO_3$: 23,00 Milligr. CO_2.

Doppeltkohlensaures Natron:

Angewandte Menge: Je 0,05056 zu 100 cc Wasser gelöst, ergaben:

Versuch I: 0,1162 $BaCO_3$ = 25,95 Milligr. CO_2
Versuch II: 0,1159 „ = 25,88 „ „
Versuch III: 0,1168 „ = 26,08 „ „

Nach der Berechnung enthält die angewandte Menge $NaHCO_3$: 26,48 Milligr. CO_2.

Es ergiebt sich somit, dass meine Resultate sämtlich etwas zu niedrig ausgefallen sind.

Eine Hauptschwierigkeit bei dieser Prüfungsmethode besteht in der Herstellung einer brauchbaren ammoniakalischen Chlorbaryumlösung. Fast sämtliche Ammoniakflüssigkeit, wie sie sich in den Laboratorien befindet, enthält geringe Mengen aus der atmosphärischen Luft absorbierte Kohlensäure. Wird eine solche Ammoniakflüssigkeit nicht vorher exakt von ihrem Kohlensäuregehalt befreit, so müssen bei der Fällung natürlich Fehler entstehen. Diese umgeht man nach Fresenius, indem man das Reagens — Chlorbaryum mit überschüssigem Ammon — zum gelinden Sieden erhitzt, wobei sich alle, vom Ammoniak absorbiert gewesene Kohlensäure als kohlensaurer Baryt absetzt. Filtriert man dann unter Luftabschluss und fügt das so kohlensäurefrei gemachte Filtrat sofort zu dem zu prüfenden Wasser, so ist ein durch das Reagens verursachter Fehler vorläufig wenigstens verhindert. Nun soll man aber nach Fresenius im Wasserbade die Flüssigkeit bis auf 98° C. erwärmen und dies lässt sich, ohne den die Flasche verschliessenden Kautschukpfropfen von Zeit zu Zeit zu öffnen, nicht ausführen. Es ist aber nicht nötig, die Erhitzung bis auf 98° C. auszudehnen; ich habe durch wiederholte Versuche gefunden, dass sich doppeltkohlensaure Salze mit ammoniakalischer Chlorbaryum-

lösung auch bei niederer Temperatur vollständig umsetzen, so z. B. wenn man die Mischung — natürlich gut verschlossen — in erwärmtes Wasser stellt und dann mit dem die Flasche umgebenden Wasser abkühlen lässt. Fällt man z. B. eine verdünnte doppeltkohlensaure Alkalilösung mit Chlorbaryum, so entsteht zunächst ein Niederschlag von einfach kohlensaurem Baryt, während doppeltkohlensaures Salz in Lösung bleibt, sich aber, wie dies auch R. Wagner[1]) bereits erwähnt hat, schon bei sehr langsamem Erhitzen zersetzt. Ein Abschluss der Luft muss aber unbedingt vorhanden sein, da abgesehen von Anziehung der atmosphärischen Kohlensäure durch die ammoniakalische Chlorbaryumlösung, auch das zuerst gebildete doppeltkohlensaure Baryum beim Erhitzen Kohlensäure gasförmig abgeben würde.

Sind ausser der Kohlensäure noch andere Körper ausgefallen — und dies ist beim Wasser fast ausschliesslich der Fall — wie kohlens. Kalk, phosphorsaurer Baryt, Eisenoxyd und dergl., so muss in dem gelinde geglühten Niederschlage die Kohlensäure nach einer andern Methode, z. B. im Boraxglase bestimmt werden. Diese Bestimmungen fallen indessen auch bei Beobachtung exaktester Ausführung der Arbeit nie in solch wünschenswerter Genauigkeit aus, als dies für die Wasseranalyse nötig ist. Der Anwendung von Chlorcalcium bei der Fällung ist die des Chlorbaryums vorzuziehen, da das Calciumcarbonat, wie dies H. Rose[2]) auch bereits angegeben hat, zu sehr an den Wänden des Glases anhaftet. Das Baryumcarbonat hingegen setzt sich durch das Erwärmen sehr schön ab und lässt sich mit Leichtigkeit aufs Filter bringen.

Himly[3]) lässt zur Bestimmung der Kohlensäure ein gemessenes Volumen des betreffenden Wassers durch Zersetzen mit salpetersaurem Baryum, salpetersaurem Ammon

1) Dingl. pol. J. CLXXXVII, pag. 50; Jahresber. f. F. d. Chem. 1867, pag. 136.

2) Rose, Ausf. Lehrb. d. anal. Ch. (1851), pag. 891.

3) Ber. d. chem. Ges. 5, pag. 393.

und Aetzammoniak, wodurch alle Kohlensäure als kohlensaurer Baryt niedergeschlagen wird, bestimmen.

Das Prinzip der Methode ist also dasselbe wie das bei der Methode von Fresenius und bietet somit nichts Neues. Anstatt gewichtsanalytisch kann man auf massanalytischem Wege die Kohlensäure durch Titrierung des erhaltenen Baryumcarbonates erfahren. Fresenius[1]) lässt hierzu den Baryumcarbonatniederschlag nicht ganz aufs Filter bringen und nach dem Auswaschen das Filter durchstechen und den auf diesem haftenden Rest des Niederschlages mit Wasser zu dem in der Flasche befindlichen anderen, ebenfalls ausgewaschenen Teil des Niederschlages abspritzen. Danach wird in bekannter Weise mit Normalsäure versetzt und später mit Normal-Natronlauge zurücktitriert. Arbeitet man recht sorgfältig, so müssen auf diese Weise günstige Resultate erhalten werden. Das Ammoniak muss natürlich vorher gut ausgewaschen werden und in Folge des andauernden Auswaschens pflegen gewöhnlich die Fehler zu entstehen, indem die kohlensauren alkalischen Erden, hier also Baryumcarbonat, frisch gefällt, in reinem Wasser in geringer Menge löslich sind.

Ueber Einzelheiten bei den chemischen Vorgängen durch Fällen des kohlensäurehaltigen Wassers mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösung herrschen nun verschiedene Ansichten. Fresenius[2]) nimmt nämlich an, dass sich beim Zusammentreffen von ammoniakalischer Chlorbaryumlösung mit Kohlensäure zunächst carbaminsaures Ammon bilde, während L. Carius[3]) diese Thatsache bestreitet, indem dieser annimmt, dass carbaminsaures Ammon bei Gegenwart von Wasser überhaupt nicht bestehen könne. Nach ihm ist der einzige Grund der allmählichen und oft unvollständigen Fällung der Kohlensäure in dem Vorhandensein einer mehr oder weniger grossen Menge von Salmiak zu suchen, indem eine Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak in Wasser sich wie Chlor-

1) Fresenius, Anl. z. quant. chem. Anal. 6. Aufl. p. 439.

2) Fresenius, Ztschr. f. a. Ch. II, pag. 49 und V, pag. 321.

3) Annal. d. Chem. u. Pharm. 137, pag. 108.

ammonium und Kalkhydrat verhalte. An der Hand einer Reihe von Versuchen [1]) bestreitet Fresenius die Ansicht von L. Carius, stimmt aber der bekannten Thatsache, dass sich carbaminsaures Ammon mit Wasser zu kohlensaurem Ammon umsetze, selbstverständlich bei. Ich habe nun auch eine Reihe von Versuchen angestellt und bin zu der Ansicht gelangt, dass hier Massenwirkung vorherrscht, bei der mit Erhöhung der Konzentration der Ammonflüssigkeit, und auch mit dem Temperaturunterschied die Absorption der Kohlensäure aus der Luft gleichen Schritt hält:

Kommen geringe Mengen Kohlensäure mit Ammoniak von starkem bis mittelstarkem Gehalt in Berührung, so bildet sich in Folge von Massenwirkung des Ammoniaks nicht kohlensaures Ammon, sondern Ammoncarbamat; ist dagegen Ammoniak nicht in grossem Ueberschusse vorhanden, so ist der grösste Teil der Kohlensäure mit dem Ammon zu kohlensaurem Ammon verbunden. Ein Versuch bestätigt diese Ansicht mit Leichtigkeit. Geradeso verhält es sich nun auch bei der Fresenius'schen Untersuchungsmethode der kohlensäurehaltigen Wässer mit ammoiakalischer Chlorbaryumlösung. Da aber nun, nachdem das Reagens zu dem zu prüfenden Wasser hinzugemischt ist, eine starke Verdünnung eingetreten ist, so wird sich das carbaminsaure Ammon in kurzer Zeit zu Kohlensäure und Ammoniak zerlegen und die Kohlensäure als Baryumcarbonat niederfallen. Die L. Carius'sche Ansicht, dass sich eine Mischung von Chlorcalcium (bezüglich Chlorbaryum) und Ammoniak in Wasser wie Chlorammonium und Kalkhydrat (bezüglich Barythydrat) verhalte, behält natürlich ihr volles Recht und können gerade durch diese Thatsache Fehlerquellen entstehen, welche das Resultat unbrauchbar machen, indem, wie dies bereits oben gelegentlich der Besprechung der Pettenkoferschen Methode dargelegt wurde, Ammonchlorid im Stande ist, die Löslichkeit der Carbonate der alkalischen Erden durch Umsetzung wesentlich zu vermehren Ist hingegen eine genügende

1) Fresenius, Ztschr. f. a. Ch. II, pag. 49 u. V, pag. 321.

Menge überschüssigen freien Ammons zugegen, so wird diese Löslichkeit des Carbonates vermindert und dadurch die Fehlerquelle möglicherweise auf ein Minimum herabgedrückt.

Das in dem Wasser eventuell vorhandene Magnesiumcarbonat setzt sich mit dem im Ueberschuss vorhandenen Chlorbaryum um und Magnesiumchlorid geht in Lösung, aus dem dann aber wieder das freie Ammon Magnesiahydrat auszufällen vermag, sofern nicht genügend Ammonsalzlösung zur Bildung der löslichen Doppelverbindung vorhanden ist. Zur Erhaltung möglichst genauer Resultate ist es daher in jedem Falle sicherer, den erhaltenen Niederschlag nie sofort als Carbonat zur Wägung zu bringen, sondern die Kohlensäure durch Gewichtsverlust zu bestimmen, da im Falle der Magnesiahydratabscheidung ja auch die Titration ein ungenaues Resultat ergeben muss.

Die Methode ergiebt also den Gesamtgehalt an freier und gebundener Kohlensäure in den Wässern. Schon nach seinem Prinzipe weit bessere Resultate versprechend und in seiner Ausführung viel angenehmer ist das von **demselben Verfasser** in seiner Zeitschr. f. analyt. Chem. II pag. 56 und pag. 341 [1]) angegebene Verfahren, die Gesamtkohlensäure mit Kalkhydrat zu binden und in dem sich dann gebildeten Calciumcarbonat die Kohlensäure durch Austreiben mit Säure zu bestimmen. Fresenius verfährt wie folgt:

Man bringt in eine etwa 300 cc fassende Kochflasche 2 bis 3 gr von kohlensaurem Kalk vollkommen freies Kalkhydrat oder feinpulverigen wasserfreien ätzenden Kalk, versieht die Flasche mit einem guten Kautschuckpfropfen, tariert oder wägt sie genau, lässt dann das kohlensaure Wasser unter gelindem Umschwenken einfliessen, bis die Kochflasche zu $^2/_3$ oder $^3/_4$ gefüllt ist, verstopft sofort oder wägt wieder. Liegt zwischen dem Einfüllen des Wassers und der Bestimmung der Kohlensäure im Niederschlage eine etwas längere Zeit, so geht der anfangs entstandene amorphe kohlensaure

1) ausserdem Fresenius Anl. z. quant. Analyse, 6. Aufl. pag. 436 bezügl. pag. 449.

Kalk von selbst in krystallinischen über; beabsichtigt man aber die Kohlensäurebestimmung im Niederschlage bald nach dem Einfüllen vorzunehmen, so erhitzt man die Kochflasche zunächst unter zeitweisen Lüften des Stopfens eine Zeit lang auf dem Wasserbade, um den Uebergang des amorphen kohlensauren Kalks in krystallinischen zu beschleunigen. Man filtriert jetzt, ohne den Niederschlag aufzuschütteln, die klar abgesetzte Flüssigkeit bis auf einen geeigneten Rest durch ein kleines faltiges Filter ab, was in sehr kurzer Zeit beendigt ist, wirft darauf ohne irgend auszuwaschen das Filterchen in die Kochflasche, in welcher sich der Niederschlag und der Rest der Flüssigkeit befindet und bestimmt dann den Kohlensäuregehalt in einem besonderen Apparat in der Weise, dass die Kohlensäure durch Säure aus dem kohlensauren Kalk ausgetrieben und die entweichende Kohlensäure zuerst durch eine mit Chlorcalcium und Kupfervitriolbimstein gefüllte U-röhre und sodann in eine Natronkalkröhre getrieben wird. Eventuell wird vor die Natronkalkröhre noch ein Kaliapparat eingeschaltet und dieser mitgewogen. Die Gewichtszunahme der letzteren giebt dann die Menge der Kohlensäure an.

In Betreff des Näheren über die Konstruktion des Apparates verweise ich auf die bereits angegebene Literatur[1]).

Enthält das kohlensaure Wasser doppeltkohlensaures Alkali, so setzt man ausser dem Kalkhydrat — und zwar nach Einfüllen des Wassers — zweckmässig eine zur Zersetzung des kohlensauren Alkalis genügende Menge Chlorcalcium zu.

Durch verschiedene Analysen in zweckentsprechender Weise hergestellter Flüssigkeiten überzeugte ich mich, dass diese Methode sehr brauchbare Resultate liefert. Hervorgehoben muss aber werden, dass die Fällung in demselben Kolben, in welchem später auch der gebildete kohlensaure Kalk durch Säure zersetzt werden soll, vorgenommen werden

1) Fresenius, quant. Anal. 6. Aufl. pag. 449.

muss. Eine Umfüllung würde mit Verlust verbunden sein; auch haftet der Niederschlag von kohlensaurem Kalk häufig so fest an der Wandung des Gefässes, dass sich derselbe oft nur schwierig quantitativ herausnehmen lässt. Zumeist ist der Niederschlag mit Calciumsulfat, gebildet aus dem in dem Wasser enthaltenden Sulfat und einem Teile des überschüssig vorhandenen Kalkhydrates, vermischt, welcher die Gefahr der Kohlensäureanziehung aus der Luft durch stets im Ueberschusse vorhandenen Kalkhydrates und dadurch mögliche Bildung von Calciumcarbonat während des Auswaschen vermindert. Dass das Chlorcalcium, welches zur Abhaltung der Feuchtigkeit des durchgehenden Kohlensäurestromes dient, ätzkalkfrei sein muss, ist eine Bedingung, die sich von selbst versteht und die mit grosser Sorgfalt erfüllt werden muss. Unbedingt nötig ist, dass man, sobald die Kohlensäureentwicklung aufhört, mit Hülfe eines Aspirators einen Strom getrockneter, kohlensäurefreier Luft durch den Apparat hindurchleitet, bis man sicher ist, dass alle Kohlensäure aus den dem Natronkalk vorgelegten Chlorcalciumröhren ausgetrieben ist. Das Erhitzen der Flüssigkeit behufs schnellerer Ueberführung des kohlensauren Kalks in den krystallinischen Zustand halte ich für unratsam. Man ist dabei gezwungen, den Stopfen öfters zu lüften und giebt dadurch der atmosphärischen Luft Gelegenheit, mit der Oberfläche des Kolbeninhaltes in Berührung zu kommen, wodurch kleine Fehler hervorgerufen werden können. Am besten und sichersten ist es, wenn man die Flasche mit Inhalt wohl verschlossen eine bis mehrere Wochen stehen lässt und sodann die weitere Bestimmung vornimmt. Der Sicherheit halber dürfte das Kalkhydrat in einem Glasrohre von schwer schmelzbarem Glase unter Ueberleiten von kohlensäurefreier atmosphärischer Luft jedesmal vor dem Gebrauche frisch geglüht werden, sofern man dasselbe nicht, wie Fresenius empfiehlt, in zugeschmolzenen Glasröhrchen aufbewahrt.

200 cc einer Flüssigkeit, welche nach genauer Feststellung des Kohlensäuregehaltes pro Liter:

440,9 Milligr freie Kohlensäure,
393,4 „ halbgebundene Kohlensäure,
393,4 „ zu einfachen Carbonaten gebundene Kohlensäure,
in Summa also: 1,2277 Kohlensäure,

neben circa 1 % Natriumchlorid und der gleichen Menge Magnesiumsulfat enthielt, gaben nach der von Fresenius angegebenen Kalkmethode unter Einhaltung aller oben angegebenen Beobachtungen:

je 246,1; 246,4 und 246,0 Milligr CO_2,

während der Berechnung: 245,54 Milligr CO_2 entsprechen.

Die Bestimmung einer gleichen Menge Flüssigkeit genau derselben Zusammensetzung, mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösung in der oben angegebenen Durchführung gefällt, führte unter Anwendung der Gewichtsverlustmethode zu den Resultaten:

235,6; 240,5 und 241,2 Milligr CO_2,

während eine Titration mit $^1/_{10}$ Säurelösung:

262,9 Milligr CO_2 (119,5 cc Säureverbrauch)
264,4 „ „ (120,2 cc „ „)
268,4 „ „ (122,0 cc „ „)

anzeigte.

Auch diese Zahlen ergeben also, dass die Fällung mit Kalkhydrat und nachherige Wägung der aus dem gebildeten Calciumcarbonat durch Säurezusatz erhaltenen Menge Kohlensäure sehr genaue Resultate zu geben vermag, welche den wirklichen Verhältnissen näher stehen als die durch Fällung mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösung und nachherigen Gewichtsverlust erhaltenen Zahlen, während die durch die Titration erhaltenen Kohlensäuremengen in Folge ausgefällten und vor der Titration nicht vollständig wieder gelösten Magnesiumhydroxydes zu hoch ausfallen mussten. —

Um nun eine Trennung der freien + halbgebundenen von der zu Monocarbonaten gebundenen Kohlensäure in Wässern quantitativ zu bewirken, sind im Laufe der Zeit verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, welche darauf beruhen die halbgebundene mitsamt der freien Kohlensäure durch ein-

faches Kochen und späteres Durchleiten kohlensäurefreier Luft aus dem zu prüfenden Wasser auszutreiben: Die Gewichtszunahme der in geeigneter Weise vorzulegender Absorptionsapparate ergiebt die Menge dieser; hierauf wird nach Zusatz von Säure zu dem von der halbgebundenen und freien Kohlensäure befreiten Wasser wiederum gekocht, worauf die ganz gebundene Kohlensäure entweicht und auch diese in den Absorptionsapparaten aufgefangen und gewogen werden kann. In diesem Prinzipe sind sich diese Methoden alle einander gleich, nur in der Konstruktion des Apparates und in der Wahl der Absorptionsmittel für die Kohlensäure sind sie untereinander verschieden.

Classen hat den zuerst von **Kolbe** angegebenen und dann von **Fresenius** [1]) modifizierten Apparat in der Weise umgeändert, dass er die Kondensationsvorrichtung für die Wasser- und Salzsäuredämpfe eine andere werden lässt [2]). Statt der mit Chlorcalcium und Kupfervitriolbimstein gefüllten Röhren, wie Fresenius diese vorschreibt, wendet er einen Kühler und eine mit Glasperlen und etwas konzentrierter Schwefelsäure gefüllte U-förmige Röhre an. Ersterer besteht aus einem Rohr von 2,7—3 cm Durchmesser, an dessen oberen Ende ein Röhrchen von 1,5 cm und an dessen unteren Ende ein solches von 6—7 mm Durchmesser angeschmolzen ist. Dieses wird von einer weiteren Glasröhre von 23 cm Höhe und 4,5 cm Durchmesser umgeben. Hat der Gasstrom diesen Kühler passiert, so ist er schon vollständig frei von Salzsäure, und tritt nun durch einen Gummischlauch in die schon vorher erwähnte, Glasperlen und konzentrierte Schwefelsäure enthaltende Röhre. Von hier aus geht er direkt in die zur Absorption dienenden zwei U-förmigen Natronkalkröhren.

W. Borchers hat diesen Apparat auf seine Brauchbarkeit zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern näher geprüft und seine Resultate in einer Inauguraldisser-

1) Fresenius, quant. Analyse 6. Aufl. pag. 449.

2) Zeitschr. f. analyt. Chem. XV (1876) pag. 288.

tation [1]) niedergelegt. Auf Einzelheiten dieser Arbeit genau einzugehen, würde an dieser Stelle zu weit führen; es genügt der Hinweis auf jene Arbeit. Borchers fand den Classen'schen Apparat für die Bedürfnisse nicht ausreichend und änderte ihn dahin um, dass er die Kohlensäure von einer U-förmigen Natronkalkröhre und ausserdem von Kalilauge, welche sich in einem Geissler'schen Apparat befindet, absorbieren lässt; ausserdem legt er dem Kaliapparat noch eine Chlorcalciumröhre vor, welche mitgewogen wird. Borchers hat nach seiner Angabe mit diesem Apparate genaue Resultate erhalten, sowohl als er Versuche mit Natriumbicarbonatlösungen anstellte, wie auch als er Mineralwässer damit untersuchte. Es tritt nun aber bei diesen Methoden die Frage auf:

Werden die im Wasser gelösten doppeltkohlensauren Salze durch Kochen und späteres Durchleiten kohlensäurefreier Luft auch vollständig in Monocarbonate umgewandelt?

A. Houzeau bejaht diese Frage gelegentlich der Angabe einer Kohlensäurebestimmungsmethode in Wässern [2]), ebenso nimmt Classen [3]) an, dass durch längeres und wiederholtes Kochen alle als Hydrocarbonat gebundene Kohlensäure entweiche. Aus den Versuchen von L. Meyer [4]) dagegen geht hervor, dass dieser annimmt, dass durch einfaches Kochen, unterstützt mit Evacuieren, lange nicht alle Kohlensäure aus den Bicarbonaten der Alkalien herausgehe. Dieselbe Ansicht teilt auch Rose in seinem Lehrbuch der analyt. Chemie [5]), wo dieser angiebt, dass die zweifach kohlensauren Erden beim Kochen der wässerigen Lösung die Hälfte der Kohlensäure verlieren, die Menge der zweifach kohlensauren Alkalien dagegen durch Kochen nicht bestimmt werden

1) W. Borchers. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Mineralwässern. Erlangen 1878.

2) Compt. rend. 83, 388; Jahresb. f. F. d. Ch. 1876 pag. 991.

3) Classen. Grundr. d. qual. chem. Anal. (1879) pag. 267.

4) Zeitschr. f. analyt. Chem. II (1863) pag. 240.

5) Fr. Rose, Ausf. Lehrb. d. anal. Chem. (1851) pag. 891.

könne, da dieselben je nach Umständen mehr oder weniger Kohlensäure verlieren.

Zur Prüfung, welche dieser Ansichten sich bestätige, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, bei denen mir Kaliumbicarbonat- wie Natriumbicarbonatlösungen von bekanntem Gehalt als Prüfungsobjekte dienten.

Nie aber erhielt ich bei diesen Versuchen diejenige Menge Kohlensäure, welche der Berechnung nach der nicht zu einfachen Carbonaten gebundenen Kohlensäuremenge entsprach; die erhaltenen Zahlenresultate fielen beständig zu niedrig aus und waren abhängig von der Dauer des Erhitzens und der des Durchleitens kohlensäurefreier Luft.

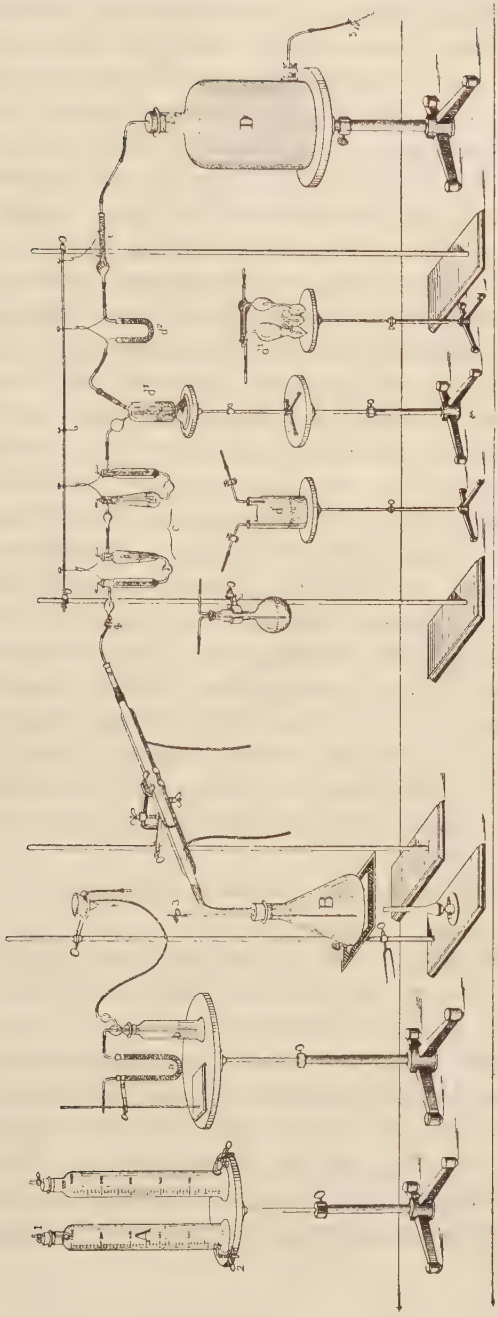
Danach also konnte die Ansicht von Houzeau und Classen und die von Borchers in seiner Inauguraldissertation niedergelegte, nicht bestätigt werden. Nun hat aber Borchers in der Zeitschr. f. analyt. Chemie XXVI (1887) pag. 720 einen Nachtrag zu seiner oben erwähnten Arbeit gegeben, in welchem er der nur schwierig vollständigen — meiner Ansicht nach in dieser Weise **nie** vollständigen — Umsetzung der Alkalibicarbonate durch Kochen und Hindurchleiten kohlensäurefreier Luft erwähnt. Er schlägt an genannter Stelle vor, der wässerigen Lösung bezw. dem zu untersuchenden Mineralwasser, in Wasser lösliches neutrales Salz der alkalischen Erden, am besten krystallisiertes Chlorbaryum, zuzugeben. Es entstehen dadurch die entsprechenden Alkalichloride und das doppeltkohlensaure Salz der alkalischen Erde (z. B. doppeltkohlensaurer Baryt), welch' letzteres sich schneller und beim Erwärmen vollständig in Monocarbonat und freie Kohlensäure zersetze. Diese Mitteilung bietet nun nichts Neues, insofern als bereits, wie oben erwähnt wurde, Rose in seinem Lehrbuch auf diese Thatsache hingewiesen hat. —

Ich habe mich nun bemüht Methode wie auch Apparat zur quantitativen Trennung und Bestimmung der freien und verschieden gebundenen Kohlensäure möglichst so umzugestalten, dass damit allen Anforderungen entsprochen werden

muss. Beifolgende Abbildung möge die Beschreibung der Konstruktion und Handhabung des Apparates unterstützen:

Figur A stellt eine mit Abflussrohr und kurzem Gummischlauch mit fest schliessendem Quetschhahn versehene Messflasche beliebiger Grösse dar, durch deren Kautschukpfropfenverschluss eine schräg im Halbkreis gebogene Röhre mit Verschlusshahn führt. B ist ein dickwandiger Glaskolben mit möglichst breiter Bodenfläche, durch dessen fest schliessenden, zweifach durchbohrten Kautschukpfropfen einerseits eine Glasröhre, welche oben einen kleinen Gummischlauchansatz mit fest schliessender Klammer hat, bis fast auf den Boden des Kolbens führt Ein Liebigscher Kühler C, von etwa 50 cm Länge, dessen inneres circa $1^1/_2$ cm weites Rohr mit der nach dem Kolben zugekehrten Seite im Winkel gebogen ist und sich dort zu einem Vorstoss erweitert, mündet durch die zweite Bohrung des Kautschukpfropfens. Das innere Rohr des Kühlers ist sodann in wagerechter Richtung mit 2 U-röhren, c, von 11 cm Höhe, die in dem einen Schenkel etwas konzentrierte Schwefelsäure und in dem anderen Schenkel eine Stange glasige Phosphorsäure enthalten, derart verbunden, dass bei der ersten Röhre der Schenkel mit der Phosphorsäure dem Kühler zunächst liegt. Die Konstruktion dieser U-röhren stammt von S. Schmitz und Preusser her und ist in der Ztschr. f. a. Ch. 1884 pag. 515 und 1889 pag. 323 näher beschrieben. An diese Röhren werden mit Hülfe eines kurzen, dickwandigen Gummischlauches die mit der zur Absorption der Kohlensäure dienenden Flüssigkeit oder festen Körpern gefüllten Vorrichtungen verbunden, welche dann durch das grössere Natronkalkrohr e von der atmosphärischen Luft abgeschlossen und mit der als Aspirator dienenden Flasche D, welche Abflussrohr mit Schraube besitzt, verbunden sind.

Die Absorption der Kohlensäure lasse ich durch Kalilauge (1 + 2) bewirken, welche sich in der Vorrichtung d^1 befindet, einem Glascylinder von etwa 9 cm Höhe, in dessen Innern 3 Glaskugeln angebracht sind, welche derart durch kleine Röhrchen mit einander verbunden sind, dass der in


D
B

den Cylinder tretende Gasstrom durch alle 3 mit Kalilauge gefüllte Kugeln hindurchgehen muss und die Kohlensäure dadurch in vielen Fällen schon von der Kalilauge vollständig absorbiert wird; oben rechts ist an dem Cylinder ein kleines, kaum 6 cm grosses, gegen Ende im Winkel gebogenes, mit Natronkalk gefülltes Röhrchen angefügt, welches aber auch wegfallen kann, im vorliegenden Falle sogar richtiger durch einen kleinen leeren Kugelansatz ersetzt wird, da d^2, eine kleine, etwa 9 Ctm hohe, mit Natronkalk gefüllte U-röhre zur Zurückhaltung der im Cylinder durch die Kalilauge eventuell nicht gebundenen Kohlensäure dienen soll. d^1 und d^2 werden also vor der Operation gewogen; die Gewichtszunahme nach Ausführung der Methode gibt dann die Kohlensäuremenge an. d^1 lässt sich nun durch den Geissler'schen Kaliapparat ersetzen, indessen ziehe ich bei kohlensäurereichen Wässern die erst beschriebene Absorptionsvorrichtung vor. Bei kohlensäurearmen Wässern — Süsswässer — kann zur Absorption die Woulf'sche Flasche d, mit entsprechendem Volumen Barytlösung bekannter Konzentration versehen, dienen und die Absorptionsapparate d^1 und d^2 ersetzen.

Hat man Wässer zu untersuchen, welche Schwefelwasserstoffgas enthalten oder solches während der Operation entwickeln, so legt man den beiden U-röhren c den ebenfalls abgebildeten Rundkolben vor, welcher mit Schwefelsäure angesäuerter Kupfersulfatlösung versehen ist und von Zeit zu Zeit etwas erhitzt wird.

Die Ausführung der Methode geschieht in folgender Weise:

Die Messflasche A ist an der Quelle mit dem zu untersuchenden Wasser unterhalb des Niveaus der Quelle in entsprechender Tiefe durch Oeffnen des Hahnes 1 gefüllt und unter Wasser wieder geschlossen; sie enthält also das Wasser mit der durchschnittlichen Menge freier Kohlensäure. Entnimmt man das zur Untersuchung dienende Wasser nicht der Quelle, so füllt man die Messflasche mit Hülfe einer Hebervorrichtung unter Anwendung eines schwachen Luftstromes durch den Aspirator oder man füllt auf irgend eine

andere sich den jeweiligen Verhältnissen anpassende praktische Weise.

Zunächst wird nun Kolben A mitsamt Kühler C, nach festem Verschluss der Schraube 4 derart evakuiert, dass Schraube 3 nebst Gummischlauchstück mit einer Wasserstrahlluftpumpe in Verbindung gesetzt wird und nachdem dies geschehen — es ist dies in den meisten Fällen in 3 Minuten vollendet — die Schraube 3 fest geschlossen. Man verbindet nun die das Wasser enthaltende Messflasche mit dem Kolben B, öffnet sodann Schraube 3 und Quetschhahn 2, wodurch in Folge des luftleeren Raumes in B schon der grössere Teil der zur Untersuchung nötigen Menge Wassers von selbst in Kolben B fliesst, aber auch durch sofortiges Oeffnen des Hahnes 1 beschleunigt werden kann. Bei Hahn 1 kann keine Kohlensäure entweichen, da sich in B ein luftleerer Raum befindet und die atmosphärische Luft daher einen erhöhten Druck auf das Niveau der Flüssigkeit in A ausübt. Nachdem so eine bestimmte Menge Wasser in den Kolben B gebracht ist, wird Klammer 3 vor Entfernung der Messflasche A fest verschlossen und nun sofort Schraube 4 teilweise geöffnet. Der Druck, der inzwischen in der Flasche B durch die freie Kohlensäure bewirkt wurde, ist zumeist so gross, dass nun Kohlensäure ohne Anwendung von Wärme entweicht, die U-röhren c passiert, dort von Feuchtigkeit befreit wird, und von den in d^1 und d^2 befindlichen Absorptionsmitteln gebunden wird. Ehe man nun in der Ausführung der Methode weiter fortfährt, kann man zur Ausgleichung des Luftdruckes wenige Minuten lang kohlensäurefreie Luft durch den Apparat leiten, was bei der Untersuchung von kohlensäurearmen Wässern — z. B. Süsswässer — sehr angebracht ist, da in diesem Falle der Druck der Luft vom Natronkalkrohr e aus zumeist grösser ist als der im Apparat befindliche und dadurch leicht Unregelmässigkeiten veranlassen kann.

Auch kann man bei diesen kohlensäurearmen Wässern, bei denen ein Verlust an freier Kohlensäure während des Umfüllens nicht zu befürchten ist, das Evacuieren des Appa-

rates durch vorheriges Hindurchleiten eines kohlensäurefreien Luftstromes ersetzen, wodurch sich die Ausführung der Methode etwas vereinfacht.

Nun verbindet man bei Schraube 3 einen kleineren Trichter, bringt in diesen eine genügende Menge neutrale Chlorbaryumlösung und lässt diese nach vorsichtigem Oeffnen der Schraube 3 in Flasche B laufen mit der Vorsicht, dass die Schraube 3 sofort wieder geschlossen wird, sobald die Flüssigkeit unterhalb des Niveaus der Schraube ist und somit einem durch die Oeffnung bewirkten Kohlensäureverlust vorgebeugt ist. Man beginnt dann allmählich zu erhitzen und reguliert durch die Schraube 4 den sich entwickelnden Kohlensäurestrom; das Natronkalkrohr e ist dabei vorläufig noch nicht mit dem Aspirator D verbunden und an dem der atmosphärischen Luft zugewandten Ende geöffnet. Ist die Kohlensäureentwicklung eine schwache geworden — sichtbar an der beginnenden Veränderung des Niveaus der Schwefelsäure in den U-röhren c, wie auch am Beginn des Zurücksteigens der Kalilauge in d^1 — so leitet man unter Zuhilfenahme des Aspirators D unter fortwährendem Erhitzen einen langsamen Strom Luft durch den Apparat, nachdem man letzteren bei Schraube 3 mit der Vorrichtung a und b verbunden hat. U-rohr a enthält Natronkalk, b ist eine mit wenig Schwefelsäure gefüllte Waschflasche; der Zweck beider ergibt sich von selbst. Ist die Reaktion beendet, so entfernt man die Flamme, leitet noch circa 2 Liter Luft durch den Apparat, setzt den Apparat dann bei Schraube 4 auseinander und bringt d^1 und d^2 zur Wägung. Man erfährt so:

die im Wasser vorhandene Menge freie + halbgebundene Kohlensäure.

Sofern nun der Inhalt von Kolben B nach Vollendung der Ausführung noch warm ist, ist es nötig, denselben unter Offenlassen von Schraube 3 oder 4 erkalten zu lassen, indem der sich entwickelnde Wasserdampf Gegendruck erzeugt und bei beiderseitigem Verschluss den Boden der Flasche B absprengt.

Zur Bestimmung:

der zu Monocarbonaten gebundenen Kohlensäure wird dann der Apparat wieder zusammengefügt, Schraube 4 geschlossen und mit Hülfe des Trichters nach Oeffnen der Schraube 3 die zur Zersetzung der Carbonate dienende Säure dem Inhalte des Kolbens B in analoger Weise wie oben die Chlorbaryumlösung zugefügt und nun ganz so weiter verfahren, wie oben angegeben. Die Reaktion ist hier naturgemäss schneller vollendet als bei der Bestimmung der halbgebundenen + freien Kohlensäure.

Erwähnen möchte ich noch, dass die in Kolben B führende Glasröhre möglichst tief gehen muss, da im anderen Falle beim Einfüllen des kohlensäurehaltigen Wassers leicht der Druck der im Kolben B freiwerdenden Kohlensäure die Flüssigkeitssäule in der Glasröhre in die Höhe treibt und dem Abfliessen der Untersuchungsflüssigkeit entgegenzuwirken vermag.

Die Wahl der oben angegebenen Absorptionsvorrichtungen hat vor denen von den anderen Autoren angegebenen den Vorteil, dass dieselben ein geringeres Volumen ausfüllen, dadurch leichter werden und durch die geringere Belastung der Waage genauere Wägungen ergeben, während trotz der Kleinheit der Gefässe gegenüber den von anderen Seiten beschriebenen Absorptionsvorrichtungen, die Absorption selbst, auch bei sehr kohlensäurereichen Wässern, eine vollständige ist. Meine Wägungen ergaben, dass die meiste Kohlensäure bereits in d^1 von der Kalilauge absorbiert wurde und nur eine geringe Menge Kohlensäure erst im Natronkalkrohr d^2 zur Bindung gelangte. Das Zahlenverhältnis der absorbierten Kohlensäuremengen in d^1 und d^2 verhielt sich zumeist wie 50 : 1.

Ich habe nun zahlreiche Versuche angestellt, um den Endpunkt der ersten Phase dieser Methode — die Bestimmung der nach Umsetzung mit Chlorbaryum in Form von doppeltkohlensaurem Baryt vorhandenen Menge halbgebundenen Kohlensäure + der freien Kohlensäure — durch einen Indikator zu fixieren; es ist mir dies jedoch leider nicht gelungen, da die zu diesem Zwecke benutzten Indika-

toren mit den Bicarbonaten der alkalischen Erden dieselben Reaktionen als wie mit den Carbonaten derselben geben, bezgl. noch unzersetztes Bicarbonat bei Gegenwart von Carbonat nicht augenscheinlich machen. Würde die Kohlensäure bei der Methode nicht an alkalische Erde, sondern an Magnesium oder Alkalien gebunden sein, so wäre in der Anwendung von Haematoxylin, Alcannin und in weniger scharfer Weise auch in der Benützung von Gallein, Bleu de Lyon, Bleu de Poirrier und Gentianablau (dieses nur bei Alkali) die Möglichkeit der Erkennung dieser Endreaktion gegeben. Um genaue Resultate zu erzielen, muss aber die Umsetzung der Bicarbonate mit Chlorbaryum erfolgen und man wird den Verlauf der Reaktion durch Beobachtung der in den U-röhren und in den Absorptionsvorrichtungen vorgelegten Flüssigkeiten in oben angegebener Weise beobachten müssen. Wohl aber lässt sich diese Beobachtung durch Anwendung von wenig Phenolphtalein, das man mitsamt der Chlorbaryumlösung dem zu untersuchenden Wasser zusetzt, unterstützen. Die Flüssigkeit erscheint zunächst in Folge des Einflusses der freien Kohlensäure farblos, bei Beginn der Zersetzung der Bicarbonate tritt dann eine rötliche Färbung ein, welche in ihrer Intensität mit der Zersetzung der Bicarbonate Schritt hält. Ist die Flüssigkeit sodann schliesslich konstant rot und hat die in den Absorptionsgefässen befindliche Flüssigkeit begonnen zurückzusteigen, so kann man die Reaktion als beendet ansehen. Man hört dann mit dem Erhitzen der Flüssigkeit auf und beginnt mit dem Durchleiten der Luft behufs Wegnahme der letzten Menge eventuell noch vorhandenener freier Kohlensäure.

Versuche mit kohlensaure Salze und freie Kohlensäure enthaltenden Flüssigkeiten, welche ich unter Benützung obigen Apparates unter Anwendung der angegebenen Methode der Ausführung anstellte, führten zu den günstigsten Resultaten:

400 cc Wasser, welches 0,32824 $KHCO_3$ gelöst enthielt, ergaben

je: 72,2; 72,0 und 72,0 Milligr halbgebundene Kohlensäure und

je: 71,9; 72,3 und 72,2 Milligr zu einfachen Carbonaten gebundene Kohlensäure.

Der Berechnung nach sind in der angewandten Menge $KHCO_3$:

72,21 Milligr halbgebundene und

72,21 Milligr zu Monocarbonaten gebundene Kohlensäure enthalten.

400 cc einer wässerigen Lösung von 0,36984 $NaHCO_3$, welche der Berechnung nach: 96,89 Milligr halbgebundene und ebensoviel zu Monocarbonat gebundene Kohlensäure enthielt, ergaben:

je: 96,3; 96,1 und 96,2 halbgebundene und

je: 96,6; 96,8 und 96,6 ganz gebundene Kohlensäure.

Die Zahlen beweisen, dass die Umsetzung von Chlorbaryum mit Alkalibicarbonat eine vollständige ist, bezgl. dass bei Anwendung von Chlorbaryum durch Kochen unter Durchleiten kohlensäurefreier Luft sämtliche halbgebundene Kohlensäure ausgetrieben wird, während dies, wie ich oben schon erwähnte, bei Alkalibicarbonat für sich ohne Zusatz von Chlorbaryum nicht der Fall ist.

Eine mit Hülfe tropfbarflüssiger Kohlensäure hergestellte Lösung von Bicarbonaten der Alkalien, alkalischen Erden, der Magnesia und des Eisens, welche nach genauer Bestimmung der freien Kohlensäure und der Basen im Liter:

440,98 Milligr freie CO_2

393,46 „ halbgebundene CO_2 und

393,46 „ zu Monocarbonaten gebundene CO_2

enthalten musste, ergab unter Anwendung von 500 cc Flüssigkeit:

416,1 Milligr halbgebundene + freie CO_2; berechnet: 417,22 Milligr

und 196,1 Milligr zu Monocarbonaten gebundene CO_2; berechnet: 196,73 Milligr,

woraus sich pro Liter Flüssigkeit:

440,2 Milligr freie CO_2

392,2 „ halbgebundene CO_2 und

392,2 „ zu Monocarbonaten gebundene CO_2

ergiebt. —

Ich möchte an dieser Stelle auch der analytischen Versuche erwähnen, die ich nach dem bei den titrimetrischen Methoden im Anschluss an die von Wagner gegebene Methode erörterten Verfahren, bei denen Barytlösung bekannter Konzentration zur Absorption der Kohlensäure diente und bei denen ich im Uebrigen den oben abgebildeten Apparat benützte, anstellte:

250 cc wässerige Flüssigkeit, welche nach der Pettenkofer'schen Methode bestimmt:

90,60 Milligr halbgebundene + freie CO_2,

nach der Titration mit Säure unter Benützung von Methylorange (Soltsien):

33,85 zu Monocarbonaten und

33,85 mit diesen zu Bicarbonaten gebundene CO_2

und durch Differenz, wie auch durch Titration mit $^1/_{10}$ N.KOH unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator:

56,76 Milligr freie CO_2

enthielt, gaben

nach obiger Methode behandelt und Absorption der Kohlensäure durch:

d^1 und d^2 (Kalilauge und U-röhre mit Natronkalk)	d (Barytlösung in Woulfscher Flasche)
je: 90,7 90,1 90,2 Milligr halbgebundene + freie CO_2	je: 89,3 89,1 89,9 Milligr halbgebundene + freie CO_2
und	und
je: 33,8 33,5 33,9 Milligr zu Monocarbonaten gebundene CO_2.	je: 33,4 33,0 32,5 Milligr zu Monocarbonaten gebundene CO_2,
woraus sich:	
Je 56,9; 56,6 und 56,3 Milligr,	und je: 55,9; 56,1 und 57,4 Milligr

freie CO_2 berechnet.

Bei Benützung der Barytlösung waren also geringe Differenzen entstanden, welche sich durch die bereits bei der früheren Besprechung erwähnte, durch Anwendung von Baryt-

lösung nicht immer ganz vollständige Absorption der Kohlensäure erklären lassen.

Gleichzeitig möchte ich nun noch erwähnen, dass sich diese Art der Konstruktion des benutzten Apparates natürlich auch bei der von Fresenius angegebenen Bestimmung der Gesamtkohlensäure mit Aetzkalk mit gutem Resultat verwerten lässt. Die Analysen, welche ich oben gelegentlich der Besprechung dieser Methode angab, sind, nachdem ich meine erwähnte Zusammensetzung des Apparates für bequemer und geeigneter hielt, sämtlich mit meinem neuen Apparat ausgeführt worden.

Ausser den oben erwähnten Apparaten zur Kohlensäurebestimmung existieren noch eine Anzahl anderer etwas verschiedener Konstruktion, von denen der von **Finkener** besonderer Erwähnung verdient. Derselbe ist in der Ztschr. f. angew. Chem. 1890 pag. 273 näher beschrieben und mag hier nur kurz angedeutet werden: Die Entwicklungsflasche ist mit einem Kühlapparat in schräger Richtung verbunden, an welch' letzteren sich eine Röhre anschliesst, die mit Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid angefüllt und darauf mit dem Geissler'schen Kaliapparat und dann mit einem, mit Strontiumoxyd gefüllten Röhrchen verbunden ist. Asbestpfropfen trennen Chlorcalcium von dem Phosphorsäureanhydrid. Dieser Apparat wird für die Bestimmung nicht allzugrosser Mengen Kohlensäure sicher geeignet sein, für die Praxis der Untersuchung kohlensäurehaltiger Wässer ziehe ich jedoch den oben bei meinen Untersuchungen beschriebenen vor. — Anstatt die Absorption mit Natronkalk zu bewirken, empfiehlt U. Kreuser[1]) Barythydrat. P. Claesson[2]) und ausserdem C. Böttinger[3]) verwenden ebenfalls Barythydrat, indem sie denselben durch Erhitzen in eine trockene Masse bringen, dann in bohnengrosse Stücke schlagen und jedes dieser einzelnen Stücke mit einigen Tropfen Wasser befeuchten.

1) Ztschr. f. analyt. Chem. Bd. 9 pag. 292.

2) Ber. d. chem. Ges. 1876, pag. 175 und 180.

3) Jahresber. f. F. d. Chem. 1876, pag. 989 und pag. 990.

Meine Versuche, bei denen ich anstatt der Natronkalkröhre eine ähnliche mit Barythydrat gefüllte anfügte, ergaben jedoch, dass sich Barythydrat in fester Form weniger gut zur Absorption der gasförmigen Kohlensäure eignet. Abgesehen davon, dass die Absorption eine viel langsamere ist, muss man bei Anwendung von Barythydrat die eine Natronkalkröhre durch zwei mit Barythydrat gefüllte Röhren ersetzen, um einigermassen genaue Resultate zu erzielen; das Unpraktische dabei ergibt sich von selbst.

Bonner[1]) endlich ersetzt die Kalilauge bei der Kohlenbestimmung durch Zuckerkalklösung. Nach ihm ist die Absorptionsfähigkeit eine genügende, doch empfiehlt sich die Anwendung der Zuckerkalklösung, abgesehen von dem Kostenpunkte, deshalb nicht, weil verschiedene Uebelstände, starkes Schäumen, Verstopfen der engeren Teile des Absorptionsapparates u. s. w. dabei auftreten.

Von **Tornöe**[2]) und **F. Stolba**[3]) ist vorgeschlagen worden, zur Zersetzung der Monocarbonate volumetrische Schwefelsäure zu benutzen und nachher durch Rücktitration die Carbonatmenge ausserdem noch zu bestimmen. Zur Kontrolle kann dies in einzelnen Fällen recht nützlich sein, ist aber zumeist wohl doch eine überflüssige Arbeit, welche durch die beim Kochen der Wässer sich abgeschiedenen säureunlöslichen Verbindungen sogar in den meisten Fällen etwas ungenau auszufallen pflegt und dadurch das Resultat nur unsicher gestaltet.

Für ebenso unnötig halte ich die Vorsichtsmassregel von **W. J. Land**[4]), in den Entbindungskolben Paraffinstückchen einzutragen, um ein Uebergehen kleiner Mengen der zur Zersetzung angewandten Säure zu vermeiden. Es dürfte dies

---

1) Oesterr. Ztschr. f. Zucker-Industr. 17, pag. 627; Ztschr. f. a. Ch. XXVIII (1890) pag. 185.

2) Jahresber. f. F. d. Chem. 1886 pag. 2317.

3) Journ. pr. Chem. XCVII, pag. 312; Ztschr. f. ang. Chem. V, pag. 208.

4) Am. Chemist 7, pag. 125; Jahresb. f. F. d. Chem. 1876, pag. 989.

sogar unpraktisch zu nennen sein, insoferne nämlich, als von dem geschmolzenen Paraffin leicht Kohlensäurebläschen zurückgehalten werden können.

Dass endlich an der blanken Glasfläche des Entbindungskolbens keine Kondensation von Kohlensäure stattfinden kann, hat **H. Krause** in seiner Inauguraldissertation bewiesen [1]). —

Ausser den beschriebenen Bestimmungsmethoden der Kohlensäure in Trink- und Mineralwässern bestehen noch eine Anzahl Methoden, welche darauf beruhen, die Kohlensäure in Gaszustand überzuführen und dann zu messen.

Ich übergehe eine Prüfung und Kritik dieser **gasvolumetrischen Methoden**, indem diese Aufgabe bereits von **G. Lunge** und **L. Marchlewski** in vorzüglicher Weise gelöst ist und ich auf die Literaturangabe verweise [2]). —

Ich glaube in den oben besprochenen Bestimmungsmethoden der Kohlensäure in natürlich vorkommenden Wässern wohl sämtliche Methoden, soweit dieselben an dieser Stelle in Betracht gezogen werden können, erwähnt zu haben; sollten mir indessen einzelne unwesentlichere Literaturangaben entgangen sein, so bitte ich in dieser Hinsicht um gütige Nachsicht bei der Beurteilung meiner Arbeit.

Ich habe die Brauchbarkeit der Methoden vorläufig nur in der Weise geprüft, dass ich Lösungen von Carbonaten und Bicarbonaten, wie solche mit und ohne freie Kohlensäure, jedesmalig vorher aufs genaueste ermittelter Zusammensetzung als Untersuchungsobjekte benützte und je nach Auswahl einige die Brauchbarkeit der Methode eventuell beeinflussende Zusätze von Salzen zu diesen zur Prüfung dienenden Flüssigkeiten machte. Es ist natürlich leicht ersichtlich, dass dort, wo das Analysenresultat ergab, dass die Methode bei der Prüfung dieser Carbonat und freie Kohlensäure enthaltenden Flüssigkeiten für die Praxis nicht brauchbar erschien, dasselbe auch bei der Untersuchung der Trinkwässer, Mineralquellen u. s. w. der Fall sein wird. Bei den

1) vgl. ausserdem Ztschr. f. a. Ch. XXVIII (1889) pag. 682.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1891 pag. 229.

Methoden aber, bei welchen gefunden wurde, dass sie sich zur Bestimmung der Kohlensäure und kohlensauren Verbindungen in den als Untersuchungsobjekt dienenden Lösungen wohl eignete, dürfte die Brauchbarkeit auch auf die Bestimmung der Kohlensäure in genannten Wässern ausgedehnt werden, wobei allerdings in wenigen Fällen bei einzelnen Methoden noch Vorsichtsmaßregeln zu berücksichtigen sind, die sich aus der Zusammensetzung der betreffenden Wässer von selbst ergeben und auch hierüber soll im nächsten Teile noch Näheres gesagt werden.

II. Teil.

Hat die Analyse eines natürlich vorkommenden Wassers die Anwesenheit von Carbonaten ergeben und hat sie fernerhin festgestellt, dass auch freie Kohlensäure vorhanden ist, so pflegen bei der Zusammenstellung der analytischen Resultate sämtliche Carbonate als Bicarbonate angegeben zu werden. Zwar ist die Löslichkeit des Ferrocarbonates wie die der Carbonate der alkalischen Erden und der Magnesia nicht immer durch die gleichzeitige Gegenwart von freier Kohlensäure bedingt, denn es können sich auch Doppelverbindungen bilden, wodurch die Löslichkeit der genannten Carbonate vermehrt wird, doch findet trotzdem das bei der Wasseranalyse geübte Verfahren, die kohlensauren Verbindungen bei Gegenwart von völlig freier Kohlensäure jedesmalig im Bicarbonatzustand anzunehmen, volle Berechtigung, denn in diesem Falle entspricht diese Anschauung fast bei sämtlichen Wässern den thatsächlichen Verhältnissen. Dass aber auch Ausnahmen stattfinden, lehrt z. B. die exakte Analyse der Hunyadi Janos Bittersalzquelle, in welcher die kohlensaure Magnesia trotz Gegenwart völlig freier Kohlensäure nicht im Bicarbonatzustand, sondern als Magnesiumsesquicarbonat oder auch als in Magnesiumsesquicarbonat + freie Kohlensäure dissociiertes Magnesiumbicarbonat und teilweise eventuell auch als Magnesiumsulfat + Magnesiumcarbonat gelöste Doppelverbindung vorhanden ist und ich möchte an dieser Stelle die mehr als Behauptung wie Vermutung gemeinte Aeusserung aussprechen, dass ich in den meisten kohlensaure Magnesiaverbindungreichen Wässern diese Dissociation in Magnesiumsesquicarbonat + freie Kohlensäure annehme. Weiter unten werden noch nähere Mitteilungen hierüber folgen.

Die im I. Teile dieser Arbeit gemachten Beobachtungen über einige Indikatoren waren nun geeignet, in kohlensäure-

armen Wässern die Bindung der Kohlensäure an die verschiedenen Basen direkt annähernd zu charakterisieren und endlich in solchen Wässern, welche keine freie Kohlensäure, sondern nur Carbonate und Bicarbonate enthalten, Veranlassung zur Auffindung von Methoden zu geben, um die Quantität der an Alkali, Calcium und Magnesium gebundenen Menge Kohlensäure getrennt titrimetrisch zu bestimmen. Ich halte dies letztere besonders für die Frage der Beurteilung, welche Umgestaltungen die Wässer beim Kochen erleiden, für wesentlich und werde die Ausführung der Methoden an einigen Beispielen weiter unten näher erörtern.

Zunächst möge es gestattet sein, die Einwirkung der zu diesem Zwecke geeignet befundenen Indikatoren auf die verschiedenen Carbonate und Bicarbonate durch schematische Zusammenstellung in Erinnerung zu bringen:

Durch:	Haematoxylin	Gallein	Alcannin	Gentianablau	Bleu de Lyon	Bleu de Poirrier C_4B
				nur in konzentrierteren Lösungen scharfe Reaktion zeigend		
reines, kohlensäurefreies, Wasser	quittengelb	gelb	mit viel Alcannin rötlich	blau		
Alkalicarbonat	rot	blau, bald rot werdend	blau	rot	rot	rot
Alkalibicarbonat	rot	hellrot	rot	blau		mit concentr. Lösung: rot mit verdünnter Lösung: blau
Calcium-(alk.Erden) carbonat	rot	rot	rot	blau		
Calcium-(alk.Erden) bicarbonat	rot	rot	rot	blau		
Magnesium-carbonat	blau	blau	blau	blau	rot	blau
Magnesium-bicarbonat	rot	rosenrot	rot	blau	blau	blau

Gallein giebt sowohl mit Alkali- als auch mit Magnesiumcarbonat blaue Färbung: bei Alkalicarbonat geht diese aber bald in roth über, während sie bei Magnesiumcarbonat etwa 1 Stunde lang bestehen bleibt und erst dann das Eintreten einer purpurvioletten Färbung beginnt; man kann mit Hülfe dieser Beobachtung Alkali- und Magnesiumcarbonat qualitativ unterscheiden, bezüglich Gegenwart von Magnesiumcarbonat in Alkalicarbonatlösungen konstatieren. Luftabschluss und auch Luftzufuhr üben auf die Reaktion keinen Einfluss aus. —

Die nun folgenden Kohlensäurebestimmungen in natürlich vorkommenden Wässern können natürlich nicht geeignet sein, diejenige Menge Kohlensäure anzuzeigen, welche die betreffenden Trink- und Mineralwässer an ihrem zu Tage tretenden Orte zeigen, da durch den Versandt des Wassers in den meisten Fällen ein minimaler Verlust an freier Kohlensäure eintreten musste und speziell die Mineralwässer, welche in der möglichst frischen Füllung von einer angesehenen Mineralwasserfirma geliefert wurden, durch die Aufbewahrung geringfügige Veränderungen in der Zusammensetzung — hauptsächlich Abscheidung von Eisenhydroxyd — erlitten: die Bestimmungen haben vielmehr lediglich den bereits früher erwähnten Zweck, verschiedene Methoden mit ihren analytischen Resultaten gegenüberzustellen, um so eine Ergänzung der im I. Teile dieser Arbeit gebrachten kritischen Studie zu liefern. Nur der Vollständigkeit halber füge ich bei einzelnen Mineralwässern die bekannteren Analysen in dem Teile, in welchem dieselben für die vorliegenden Fälle von Interesse sind, mit den an der Quelle entnommenen Wässern bei.

Zu Monocarbonat gebundene Kohlensäure.

Leitungswasser der Stadt	Titration mit $^1/_{22}$ N. HCl unter Benützung von Methylorange als Indikator (Soltsien)		Im Anschluss an die Bestimmung der halbgebundenen + freien Kohlensäure durch Zusatz von Säure, Kochen, Durchleiten von Luft etc. und Absorption der Kohlensäure durch:					
			$Ba(OH)_2$ Lösg. (Konzentration wie Tab. I.)			KOH-Flüssigkeit und Natronkalk		
		ergiebt pro Liter Wasser CO_2: Milligr.	Angewandt	Vorgelegt: $Ba(OH)_2$ Lösung: Zum Zurücktitrieren Oxalsäure:	ergiebt pro Liter Wasser CO_2: Milligr.	Angewandt	Gewichtszunahme der Absorptionsvorrichtungen	ergiebt pro Liter Wasser CO_2: Milligr.
Erlangen	200 cc = je: 10,0; 10,10; 10,10 cc HCl	50,5	—	—		$2^1/_2$ Liter	0,1250	50,0
München	100 cc = je: 11,9; 11,9; 11,9 cc HCl	119,0	500 cc	90 cc $Ba(OH)_2$ Lös. = 39,6 cc Oxalsäure	116,0	1 Liter	0,1186	118,6
Jena	100 cc = je: 14,35; 14,35 cc HCl	143,5	—	—	—	—	—	—
Regensburg	100 cc = je: 9,25; 9,30; 9,25 cc HCl	92,5	500 cc	90 cc $Ba(OH)_2$-Lös. = 52,6 cc Oxalsäure	90,0	1 Liter	0,0936	93,0
Pottenstein	100 cc = je: 10,3; 10,3 cc HCl	103,0	500 cc	90 cc $Ba(OH)_2$-Lös. = 47,2 cc Oxalsäure	100,8	—	—	—
Minden a) Städtisches Leitungswasser	100 cc = je: 7,55; 7,60 cc HCl	76,0	—	—	—	—	—	—

Süsswässer.

Halbgebundene + freie Kohlensäure.

Leitungswasser der Stadt	Nach Pettenkofer. Zum Zurücktitrieren von 50 cc der Mischung verbraucht cc HCl: Indikator: Azolithmin	Indikator: Uranin	ergiebt pro Liter Wasser CO_2: Milligr:	Nach Wolffhügel. Zum Zurücktitrieren von 50 cc der Mischung verbraucht cc HCl: Indikator: Azolithmin	Indikator: Uranin	ergiebt pro Liter Wasser CO_2: Milligr:	Nach Trillich. Zum Zurücktitrieren von 50 cc der Mischung verbraucht cc HCl:	ergiebt pro Liter Wasser CO_2: Milligr:	Durch Umsetzung der Alkalikarbonate mit $BaCl_2$-Lösung. Kochen, Durchleiten von Luft etc. und Absorption der CO_2 durch $Ba(OH_2)$-Lösung: Angewandt:	Vorgelegt $Ba(OH)_2$-Lös. Zum Zurücktitrieren verbraucht: cc Oxalsäure	ergiebt pro Liter Wasser CO_2: Milligr:	Absorption der CO_2 durch KOH-Flüssigkeit und Natronkalk: Angewandt:	Gewichtszunahme der Absorptionsvorrichtungen	ergiebt pro Liter Wasser CO_2: Milligr:
Erlangen	je: 13,65; 13,75	je: 13,65; 13,70	73,5	je: 13,0	13,0	94,5	je: 12,85; 12,85 12,90; 12,95 1 Liter Wasser = 22,7 Milligr MgO	74,0	—	—	—	$2^1/_2$ Liter	0,1810	72,4
München	je: 11,60; 11,65 100 cc Wasser mit dem Unterschiede, dass 5 cc $BaCl_2$-Lös. (1+9) und 5 cc 5cc NH_4Cl-Lös. (1+3) angewandt wurden;	je: 11,65; 11,65	138,5	je: 10,50; 10,50	10,50 10,50	176,0	je: 10,4 10,4 1 Liter Wasser = 33,5 Milligr MgO	139,1	500 cc	100 cc $Ba(OH)_2$-Lös. 41,8 cc Oxalsäure	133,3	1 Liter	0,1378	137,8
	je: 9,95; 10,05 (Bei diesem vermehrten NH_4Cl-Zusatz giebt Uranin schärfere Reaktion als Azolithmin)	je: 9,90; 9,90	136,7											
Jena	je: 11,00 11 05	je: 11,05 11,00	158,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Regensburg	je: 12,7 12,7	je: 12,7 12,7	107,0	—	—	—	—	—	500 cc	100 cc $Ba(OH)_2$-Lös. 57,0 cc Oxalsäure	102,9	1 Liter	0,1063	106,3
Pottenstein	je: 12,30 12 30	je: 12,25 12,25	119,0 120,5	—	—	—	—	—	500 cc	90 cc $Ba(OH)_2$-Lös. 39,4 cc Oxalsäure	116,4	—	—	—
Minden a) Städtisches Leitungswasser	je: 13,05 13,05	je: 13,05 13 05	94,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
b) Pumpbrunnen d. L. Sander'schen Apotheke	Durch Berechnung pro Liter Wasser: 81,0 Milligr													
Giessen	je: 13,35 13 30	je: 13,35 13,35	85,5	je: 12,15 12,25	12,15	120,0	—	—	—	—	—	2 Liter	0,1666	83,3
Crefeld	Durch Berechnung pro Liter Wasser: 69,4 Milligr													
Wasser des **Schliersees**	je: 14,0 14,0	je: 14,0 14,0	65,0	je: 13,25	13,25	87,5	je: 13,15 13,15 1 Liter Wasser = 19,5 Milligr MgO	69,0	—	—	—	2 Liter	0,1270	63,5
des **Starnberger Sees** (Das Wasser enthält **keine** freie CO_2)	je: 15,6 15,6	je: 15,6 15,6	17,0	je: 14,0 14,4	—	53,0	—	—	—	—	—	4 Liter	0,0658	16,5

45cc $Ba(OH)_2$-Lös.=48,50cc 45cc $Ba(OH)_2$ Lös.=48,6cc 45 cc $Ba(OH)_2$-Lös. = 48,80 cc $^1/_{22}$ N. HCl = 45 $Ba(OH)_2$-Lös. = $^1/_{22}$ N.HCl=48,50 Milligr CO_2 $^1/_{22}$ N.HCl=48,6 Milligr CO_2 48,45 cc $^1/_{22}$ N. HCl

Leitungswasser der Stadt	Titration mit $^1/_{22}$ N . HCl unter Benützung von Methylorange als Indikator (Soltsien)		Im Anschluss an die Bestimmung der halbgebundenen + freien Kohlensäure durch Zusatz von Säure, Kochen, Durchleiten von Luft etc. und Absorption der Kohlensäure durch:					
			$Ba(OH)_2$-Lösg. (Konzentration wie Tab. I.)			KOH-Flüssigkeit und Natronkalk		
		ergiebt pro Liter Wasser CO_2: Milligr.	Angewandt	Vorgelegt: $Ba(OH_2)$-Lösung. Zum Zurücktitrieren Oxalsäure:	ergiebt pro Liter Wasser CO_2: Milligr.	Angewandt	Gewichtszunahme der Absorptionsvorrichtungen	ergiebt pro Liter Wasser CO_2: Milligr.
Minden b) Pumpenwasser der L. Sander'schen Apotheke	100 cc = 6,0 cc HCl	60,0						
Giessen	100 cc = je: 6,65; 6,60; 6,60 cc HCl	66,0	—	—	—	2 Liter	0,0334	66,8
Crefeld	100 cc = je: 4,3; 4,3 cc HCl	43,0	—	—	—	—	—	—
Wasser des **Schliersees**	200 cc = je: 11,8; 11,8 cc HCl	59,0	—	—	—	2 Liter	0,1161	58,0
des **Starnberger Sees**	200 cc = je: 11,05; 11,00; 11,05 cc HCl	55,2	—	—	—	4 Liter	0,2236	55,9

Freie Kohlensäure.

Leitungswasser der Stadt	Bestimmt durch Titration mit:								Durch Berechnung:	
	$^1/_{22}$ Normal-Alkalihydroxydlösung				$^1/_{20}$ Normal-Alkalicarbonatlösung					
	unter Benützung als Indikator:									
	Phenolphtalein 100 cc Wasser = cc $^1/_{22}$ N. KOH	ergiebt pro Liter Wasser CO_2: Milligr.	Tropaeolin 000 100 cc Wasser = cc $^1/_{22}$ N. KOH	ergiebt pro Liter Wasser CO_2: Milligr.	Phenolphtalein 100 cc Wasser = cc $^1/_{20}$ N. K_2CO_3	ergiebt pro Liter Wasser CO_2: Milligr.	Tropaeolin 000 100 cc Wasser = cc $^1/_{20}$ N. K_2CO_3	ergiebt pro Liter Wasser CO_2: Milligr.	aus Kochmethode: halbgebd. + freie CO_2 minus zu Monocarbonat gebundene Säure pro Liter Wasser: CO_2: Milligr.	halbgebd. + freie CO_2 nach Pettenkofer minus zu Monocarbonat gebundene Säure nach Soltsien pro Liter Wasser: CO_2: Milligr
Erlangen	je: 1,05; 1,05; 1,05	21,0	je: 1,05 1,05 1,05	21,0	—	—	—	—	22,4	23,0
München	je: 1,05; 1,05	21,0	—	—	1,9	20,9	1,9	21,0	19,2	19,5
Jena	—	—	0,8	16,0	1,6	17,6	—	—	—	14,5
Regensburg	0,75	15,0	je: 0,75; 0,75; 0,80	15,0	1,3	14,3	—	—	13,3	14,5
Pottenstein	0,85	17,0	—	—	—	—	—	—	—	17,0
Minden a) Städtisches Leitungswasser	je: 0,90; 0,95	18,5	je: 0,90; 0,95	18,5	—	—	—	—	—	18,5

Leitungswasser der Stadt	Bestimmt durch Titration mit:								Durch Berechnung:	
	$^1/_{22}$ Normal-Alkalihydroxydlösung				$^1/_{20}$ Normal-Alkalicarbonatlösung					
	unter Benützung als Indikator:									
	Phenolphtalein 100 cc Wasser = cc $^1/_{22}$ N. KOH	ergiebt pro Liter Wasser CO_2: Milligr	Tropaeolin 000 100 cc Wasser = cc $^1/_{22}$ N. KOH	ergiebt pro Liter Wasser CO_2: Milligr	Phenolphtalein 100 cc Wasser = cc $^1/_{20}$ N. K_2CO_3	ergiebt pro Liter Wasser CO_2: Milligr.	Tropaeolin 000 100 cc Wasser = cc $^1/_{20}$ N. K_2CO_3	ergiebt pro Liter Wasser CO_2: Milligr.	aus Kochmethode: halbgebd. + freie CO_2 minus zu Monocarbonat gebundene Säure pro Liter Wasser: CO_2: Milligr.	halbgebd. + freie CO_2 nach Pettenkofer minus zu Monocarbonat gebundene Säure nach Soltsien pro LiterWasser: CO_2: Milligr
Minden b) Pumpenwasser der L. Sander'schen Apotheke	1,05	21,0	—	—	—	—	—	—	—	—
Giessen	1,00; 1,00	20,0	1,00; 1,00	20,0	—	—	—	—	16,5	19,5
Crefeld	1,35	27,0	—	—	2,4	26,4	2,4	26,4	—	—
Wasser des **Schliersees**	$1,3^1/_{100}$ KOH	5,7	$1,3^1/_{100}$ KOH	5,7	—	—	—	—	5,5	6,0
des **Starnberger Sees**	Enthält keine freie Kohlensäure, sondern nur Bicarbonate und Carbonate.									

Verhalten des Wassers

im ursprünglichen Zustande gegenüber den Indikatoren

Leitungswasser der Stadt	Phenolphtalin	Rosolsäure	Haematoxylin	Gallein	Alcannin	Gentianblau	Bleu de Lyon	Bleu de Poirrier
Erlangen	farblos	gelb bis schwach rosa	rötlich	rötlich	rötlich	blau		
München	„	schwach rosa	hell-bläulich	purpurrot mit Stich ins blaue	bläulich (schwach, aber deutlich	blau		
Jena	„	schwach rosa	rosa	dunkelrot	rot, mit schwachem Stich ins blaue	blau		
Regensburg	„	schwach rosa	hellrot	dunkelrot	rötlich	blau		
Pottenstein	„	schwach rosa	himbeerrot	dunkelrot	rötlich	blau		
Minden								
a) Städt. Leitungswasser	„	schwach rosa	rosa	dunkelrot	rötlich	blau		
b) Pumpenwasser der L. Sanderschen Apotheke	„	schwach rosa	charakteristisch: blau	dunkelrot	schwache Rötung mit deutlichem Stich ins Blaue; nach kurzem Stehen: deutliche Bläuung	blau		
Giessen	„	gelblich bis schwach rosa	rosa	dunkelrot	rötlich	blau		
Crefeld	„	gelblich	rötlich	rötlich	rötlich	blau		
Wasser des **Schliersees**	farblos, aber bald schwach rosa werdend	rosa	purpurviolett	rosenrot	rötlich	blau		
des **Starnberger Sees**	schwach rot	rosa	rötlich mit Stich ins Blaue	dunkelrot	bläulich mit schwachem Stich ins Rote, verdünnt: blau	blau		

Verhalten des Wassers

nach $2^1/_2$stündigem Kochen desselben unter Ersatz des verdampfenden Wassers durch destilliertes Wasser, Filtration und Erkaltenlassen gegenüber den Indikatoren

Leitungswasser der Stadt	Phenolphtalein	Rosolsäure	Haematoxylin	Galloin	Alcannin	Gentianablau	Bleu de Lyon	Bleu de Poirrier
Erlangen	rosa	rosa	bläulich-rötlich, bald purpurviolett	blau mit scharfem Stich ins Rothe; 1 Stde lang gleiche Farbe zeigend	bläulich		blau	
München	stark rosarot	rosa	stark blau	stark blau, lange Zeit blau bleibend und erst nach 1 Stde allmählich purpurviolett werdend	charakteristisch blau		blau	
Jena	schwach rosa	rosa	blau (nicht so scharf als München)	dunkelroth; nach 1 Stde purpurviolett	blau, bei viel A.zusatz rot werdend		blau	
Regensburg	rosa	rosa	rötlich, mit Stich ins Blaue	bläulich-rot; allmählich purpurviolett	blau, bei mehr A.zusatz rötlich werdend		blau	
Pottenstein	wie Regensburg							

Leitungswasser der Stadt	Phenolphtalein	Rosolsäure	Haematoxylin	Gallein	Alcannin	Gentianablau	Bleu de Lyon	Bleu de Poirrier
Minden								
a) Städt. Leitungswasser	sehr schwach rosa	schwach rosa	rötlich	hellrot	rosa		blau	
b) Pumpenwasser der L. Sander'schen Apotheke	schwach rosa	rosa	rötlich	hellrot	rosa		blau	
Giessen	stark rot	rosa	rötlich	blau, mit Stich ins Rötliche; nach etwa $^1/_2$ Stde: rot	blau, bei mehr A.zusatz blau bleibend		blau	
Crefeld	rosa	rosa	rot	hellrot	rosa		blau	
Wasser des **Starnberger Sees**	rosa	rosa	bläulich; mit Stich ins Rötliche	bläulich; mit Stich ins Rötliche; bald rötlich werdend	blau		blau	

Erlangen:

Das ursprüngliche Wasser zeigt Calciumcarbonatcharakter und könnte durch die freie Kohlensäure in seinen Reaktionen gegenüber den Indikatoren beeinflusst werden; indessen verändert sich die Farbe auch in stärkerer Verdünnung mit destilliertem Wasser nicht.

Das abgekochte Wasser giebt durch die Reaktionen mit Haematoxylin, Gallein und Alcannin zu erkennen, dass Magnesium- und Calciumcarbonat in Lösung ist, dass aber ersteres die Quantität des letzteren überwiegt, wenngleich auch die intensive Reaktionsfähigkeit der genannten Indikatoren gegenüber Magnesiumcarbonat darauf hindeuten lässt, dass hier die Menge des gelösten Magnesiumcarbonates keine so grosse ist.

München:

Das Wasser zeigt sowohl im ursprünglichen wie gekochten Zustande durch die Reaktionen mit Haematoxylin und Alcannin Magnesiumcarbonatgehalt, welcher im gekochten Wasser noch deutlicher hervortritt und dort auch durch Gallein unzweifelhaft angezeigt wird, woraus sich auch die starke Alkalescenz des Phenolphtalein erklären lässt.

Jena:

Den Reaktionen mit Haematoxylin, Gallein und Alcannin nach zu schliessen, enthält das Wasser im ursprünglichen Zustande Magnesium- und Calciumcarbonat, letzteres wohl in etwas grösserer Menge. Beim Kochen scheint hauptsächlich Calciumcarbonat auszufallen und die Reaktionen des gekochten Wassers dürften darauf hindeuten, dass Calciumcarbonat gegenüber Magnesiumcarbonat in nur wenig geringerer Menge vorhanden ist, was durch die nur schwach alkalische Reaktion mit Phenolphtalein unterstützt wird.

Regensburg:

Haematoxylin und Gallein deuten im ursprünglichen Wasser auf Calciumcarbonatgehalt hin, welcher auch bei

Gegenwart der geringen Menge freien Kohlensäure die alkalische Reaktion der Rosolsäure bewirken mag; beim Kochen tritt eine verhältnismässig nur geringe Ausscheidung ein und die durch Haematoxylin und Gallein eintretenden Farbenerscheinungen lassen hier auf Gegenwart von Alkalicarbonat schliessen, sodass vielleicht eine Umsetzung zwischen Calciumcarbonat und Alkalisulfat stattgefunden hat. Magnesiumcarbonat wird das Wasser in nur minimaler Menge enthalten.

Pottenstein:

Das Wasser zeigt im ursprünglichen Zustande in seinen Reaktionen ein deutliches Vorherrschen des Calciumcarbonates; durch Kochen wird Calciumcarbonat zum grösseren Teile abgeschieden sein, aber auch dann beträgt die vorhandene Menge Calciumcarbonat weit mehr als der etwaige Magnesiumcarbonatgehalt. Die Farbenerscheinungen mit Haematoxylin, Gallein und Alcannin dürften andererseits auch zur Annahme der Gegenwart von Alkalicarbonat veranlassen, welche Vermutung durch die schwache Ausscheidung beim Kochen unterstützt wird.

Minden:

a) Städtisches Leitungswasser.

Sämtliche Reaktionen des Wassers, sowohl im ursprünglichen wie auch gekochten Zustande, lassen unzweifelhaft auf ein Calciumcarbonathaltiges Wasser schliessen, in dem Magnesiumcarbonat, wenn überhaupt, so nur in äusserst minimalster Menge vorhanden sein kann.

b) Pumpenwasser der L. Sander'schen Apotheke:

Das Wasser ist durch seine Reaktionen gegenüber den Indikatoren sehr interessant:

Im ursprünglichen Wasser geben die Reaktionen mit Haematoxylin und Alcannin unzweifelhaft einen verhältnismässig hohen Gehalt an Magnesiumcarbonat zu erkennen, während die Galleinreaktion durch die freie Kohlensäure zu sehr beeinflusst wird. Das Wasser steht in dieser Hinsicht

also dem Münchener Leitungswasser nahe und übertrifft dieses noch in der Schärfe der Reaktionsfähigkeit mit Haematoxylin und Alcannin. Im gekochten Zustande hingegen treten ganz andere Verhältnisse auf: das Magnesiumcarbonat ist verschwunden und die Reaktionen zeigen Calciumcarbonat an. Vermutlich ist das Wasser reich an gelöstem Gyps, welcher sich beim Kochen mit sämtlichem gelösten Magnesiumcarbonat zu Magnesiumsulfat und Calciumcarbonat umsetzt und eine dem Lösungsverhältnis von Calciumcarbonat in Wasser entsprechende Menge dieses gelöst bleibt.

Giessen:

Die Farbenerscheinungen mit Haematoxylin, Alcannin und Gallein im ursprünglichen Wasser deuten auf Vorherrschen von Calciumcarbonat hin. Das gekochte Wasser zeigt stark alkalische Reaktion, welche — der Gehalt an Carbonaten ist nicht sehr hoch — hauptsächlich von Alkalicarbonat herrührt, da Haematoxylin keine Reaktion auf Magnesiumcarbonat ergiebt und die Veränderungen durch Alcannin und Gallein die Annahme von Alkalicarbonat unterstützen. Im ursprünglichen Wasser wird viel Calciumcarbonat als Bicarbonat gelöst sein, das sich mit Alkalisulfat zu unlöslichem Calciumsulfat und löslichem Alkalicarbonat umgesetzt hat.

Crefeld:

Das ursprüngliche Wasser zeigt in seinem Verhalten Calciumcarbonatgehalt an. Die schwach alkalische Reaktion des gekochten Wassers rührt hauptsächlich von Calciumcarbonat her, was durch Haematoxylin und Gallein angezeigt wird, während die Alcanninreaktion auf Vorhandensein von Spuren Alkalicarbonates hindeuten (wahrscheinlich durch Umsetzung entstanden). Magnesiumcarbonat ist kaum vorhanden.

Schliersee:

Die eintretenden Farbenerscheinungen lassen das Ueberwiegen der gelösten Menge Calciumcarbonates gegenüber des

Magnesiumcarbonates aufs deutlichste erkennen. Die quantitative Analyse bestätigte diese Vermutung, indem im Liter Wasser: 57,3 Milligr CaO und nur 19,5 Milligr MgO gefunden wurden, wobei Calcium ja allerdings auch in Form von Sulfat vorhanden sein wird.

Starnberger-See:

Sowohl im ursprünglichen, wie in dem gekochten Wasser tritt der Magnesiumcarbonatgehalt des Wassers durch die Reaktionen mit Haematoxylin und Alcannin hervor; Gallein giebt die Magnesiumcarbonatreaktion nur mit dem erhitzten, also von Bicarbonaten befreiten Wasser.

Mineralwässer.

Halbgebundene + freie Kohlensäure.

	Durch Umsetzung der Alkalicarbonate mit $BaCl_2$-Lösung, Kochen, Durchleiten von Luft etc. und Absorption der CO_2 durch KOH-Flüssigkeit und Natronkalk:		
	Angewandt:	Gewichtszunahme der Absorptionsvorrichtungen:	ergiebt pro Liter Wasser: CO_2:
Oberbrunnen zu Salzbrunn in Schlesien	400 cc	1,0541	2,63525
Kaiser Friedrich-Quelle zu Offenbach am Main	250 cc	0,5306	2,1224
Emser Kränchen	1000 cc	1,4515	1,4515
Karlsbader Sprudel	230 cc	0,2054	0,8929

Zu Monocarbonat gebundene Kohlensäure.

	Titration mit Säure, unter Benützung von Methylorange als Indikator (Soltsien)		Im Anschluss an die Bestimmung der halbgebundenen + freien Kohlensäure durch Zusatz von Säure, Kochen, Durchleiten von Luft etc. und Absorption der CO_2 durch KOH-Flüssigkeit und Natronkalk			Nach der Analyse von Fresenius (Kreidels Verlag) enthält das Wasser in 1000 Gewichtsteilen CO_2:
		ergiebt pro Liter Wasser CO_2:	Angewandt:	Gewichtszunahme der Absorptionsvorrichtungen:	ergiebt pro Liter Wasser CO_2:	
Oberbrunnen	100 cc = je: 42,7; 42,75; 42,7 cc $^1/_{10}$ HCl	0,9394	400 cc	0,3741	0,93525	0,935715 und zwar gebunden an Natron: 0,630971 „ Lithion: 0,004861 „ Ammon: 0,000210 „ Strontian: 0,001016 „ Kalk: 0,133912 „ Magnesia: 0,162939 „ Eisenoxydul: 0,001569 „ Manganoxydul: 0,000237
Kaiser Friedrich-Quelle, Offenbach	50 cc = je: 37,0; 37,0 cc $^1/_{22}$ N . HCl	0,7400	250 cc	0,1840	0,7360	0,735908 und zwar gebunden an Natron: 0,714950 „ Lithion: 0,007448 „ Ammon: 0,001840 „ Kalk: 0,004728 „ Magnesia: 0,006712 „ Eisenoxydul: 0,000230
Emser Kränchen	100 cc = je: 32,9; 33,0; 32,95 $^1/_{10}$ N . HCl	0,7238	1000 cc	0,7211	0,7211	0,720974 und zwar gebunden an Natron: 0,582300 „ Lithion: 0,001508 „ Ammon: 0,000739 „ Baryt: 0,000187 „ Strontian: 0,000538 „ Kalk: 0,066053 „ Magnesia: 0,071151 „ Eisenoxydul: 0,000547 „ Manganoxydul: 0,000048
KarlsbaderSprudel	50 cc = 17,5 cc $^1/_{10}$ N . HCl	0,7700	230 cc	0,1784	0,7757	—

Freie Kohlensäure.

	Bestimmt durch Titration mit Alkalihydroxydlösung unter Benützung als Indikator:				Durch Berechnung aus Kochmethode: halbgebundene + freie Kohlensäure minus zu Monocarbonat gebundene Säure pro Liter Wasser CO_2:
	Phenolphtalein	ergiebt pro Liter Wasser CO_2:	Tropaeolin 000	ergiebt pro Liter Wasser CO_2:	
Oberbrunnen	100 cc = 38,2 cc $^1/_{10}$ N . KOH	1,6808	100 cc = 38,0 cc $^1/_{10}$ N . KOH	1,6720	1,7000
Kaiser Friedrich-Quelle, Offenbach	50 cc = 15,8 cc $^1/_{10}$ N . KOH	1,3904	50 cc = 15.8 cc $^1/_{10}$ N . KOH	1,3904	1,3864
Emser Kränchen	100 cc = je: 16,6; 16,5; 16,5 cc $^1/_{10}$ N . KOH	0,7266	100 cc = je: 16,5; 16,6 cc $^1/_{10}$ N . KOH	0,7304	0,7304
Karlsbader Sprudel	100 cc = 5,8 cc $^1/_{22}$ N . KOH	0,1160	100 cc = 5,6 cc $^1/_{22}$ N . KOH	0,1120	0,1172

Gesamtkohlensäure.

	Nach Aetzkalkmethode Fresenius und Absorption der CO_2 durch KOH Flüssigkeit und Natronkalk:			Durch Berechnung aus Kochmethode: ergiebt pro Liter Wasser: CO_2:
	Angewandt:	Gewichtszunahme der Absorptionsvorrichtungen	ergiebt pro Liter Wasser: CO_2:	
Oberbrunnen	500 cc	1,7850	3,5700	3,5705
Kaiser Friedrich-Quelle, Offenbach	—	—	—	2,4584
Emser Kränchen	500 cc	1,0852	2,1704	2,1726
Karlsbader Sprudel	1000 cc	1,6668	1,6668	1,6686

Besondere Verhältnisse bei der Analyse ergiebt die

Hunyadi-Janos Bittersalzquelle

und ich möchte aus diesem Grunde die analytischen Resultate dieser getrennt von denen der anderen Mineralwässer anführen:

Nach der Analyse von R. Fresenius (Kreidels Verlag) enthält das Wasser in 1000 Gewichtsteilen:

Gesamtkohlensäure:	0,780419
freie Kohlensäure:	0,012683
halbgebundene Kohlensäure:	0,383868
zu Monocarbonat gebundene Kohlensäure:	0,383868
und zwar:	
an Magnesia:	0,383087 und
„ Eisenoxydul:	0,000781.

Halbgebundene + freie Kohlensäure.

Hier tritt die Umsetzung von Chlorbaryum mit Magnesiumcarbonat bezüglich -bicarbonat nicht so schnell ein, denn das Wasser enthält, wie dies auch bereits Fresenius erwähnt, die kohlensaure Magnesia — und diese wahrscheinlich nur teilweise — durch das in demselben vorkommende Magnesiumsulfat gelöst.

Durch Erhitzen wird die Umsetzung mit Chlorbaryum beschleunigt und Magnesiumcarbonat scheidet sich schnell ab; es ist indessen besser, nach Zusatz der im grösseren Ueberschusse zugesetzten Menge Chlorbaryumlösung einige Zeit zu warten, ehe man mit dem Erhitzen beginnt, da das sich hierdurch ausscheidende Magnesiumcarbonat sonst leicht in basisches Carbonat und freie Kohlensäure zerfällt, somit also Fehler bei der quantitativen Bestimmung eintreten würden. 1000 cc Wasser lieferten: 0,3921 CO_2, welche durch KOH-Flüssigkeit und Natronkalk, analog wie oben, absorbiert wurde und nach Zusatz von Säure wurden als zu Monocarbonat gebundene Kohlensäure in der gleichen Menge Wasser: 0,3800 CO_2, ebenfalls durch Absorption in KOH-Flüssigkeit und Natronkalk gefunden.

Freie Kohlensäure.

Durch Berechnung aus obigen Bestimmungen ergiebt sich pro Liter Wasser: 0,0121 CO_2.

Die Bestimmung der freien Kohlensäure durch Titration mit Kalilauge kann hier nicht in der einfachen Weise, wie dies die Methode angiebt und wie dies auch bei der Untersuchung der anderen Wässer geschehen, bestimmt werden. Ich sprach zu Anfang dieses Abschnittes die Ansicht aus, dass besonders Magnesiumcarbonatreiche Wässer die Magnesia auch bei Gegenwart freier Kohlensäure nicht als Bicarbonat, sondern voraussichtlich als Sesquicarbonat oder, sofern das Wasser Magnesiumsulfat oder -chlorid enthält, auch als lösliche Doppelverbindung mit diesem vorhanden sein wird. Das Hunyadi-Janos Wasser ist nun geeignet, zur Aufklärung dieser Frage beizutragen. Titriert man das Wasser unter Benützung von Phenolphtalein als Indikator mit KOH-Lösung entsprechender Verdünnung bis zum Beginn der rötlichen Färbung, so verbraucht man beständig mehr KOH-Lösung als der berechneten Menge freier Kohlensäure entspricht: 100 gr Hunyadi-Janos Wasser mit wenig Phenolphtaleinlösung versetzt, verbrauchte bis zum Beginn der Rötung: 3,1 cc $^1/_{22}$ N . KOH und dies würde 0,062 freier CO_2 pro 1000 Gewichtsteile entsprechen. Setzt man jetzt Haematoxylin zu dieser Flüssigkeit, so tritt eine Blaufärbung ein und indem man nun langsam verdünnte Säurelösung zumischt, erscheint allmählich die purpurviolette Färbung des Bicarbonates.

Hierzu waren nötig: 2,5 cc $^1/_{22}$ N . HCl.

Zieht man nun diese von der verbrauchten KOHlösung ab, so entsprechen die resultierenden: 0,6 cc $^1/_{22}$ N . KOH = 0,0120 CO_2 pro Liter Wasser, was den wirklichen Verhältnissen ja vollkommen entspricht. Kontrolversuche führten jedesmal fast genau zu denselben Resultaten: hier waren in dem einen Falle 3,1 cc KOH-Lösung und sodann 2,45 cc HCl und in einem anderen Versuche: 3,2 cc KOH-Lösung und 2,65 cc HCl nötig.

Ich erkläre mir diese eigentümliche Erscheinung des Versuches durch folgende Theorie:

Das gebildete Magnesiumbicarbonat ist dissoziiert in Sesquicarbonat und freie Kohlensäure, vielleicht auch zum Teil sogar in Carbonat und freie Kohlensäure. Phenolphtalein ist nun, wie dies bereits wiederholt konstatiert wurde, gegenüber freier Kohlensäure sehr reaktionsfähig und empfindlicher als wie gegenüber Sesquicarbonat und in Folge dessen tritt die alkalische Reaktion erst später ein. Haematoxylin hingegen wird zwar durch freie Kohlensäure auch beeinflusst; seine Empfindlichkeit gegenüber dieser ist indessen bei weitem nicht so stark als wie die bei Phenolphtalein beobachtete und Haematoxylin ist daher geeigneter, den Endpunkt der Titration d. h. den Punkt, wo sämtliche Magnesia als Bicarconat — bezüglich dissoziiertes Bicarbonat — vorhanden und sämtliche freie Kohlensäure an Kali als Bicarbonat gebunden ist, anzuzeigen.

Titriert man daher das Wasser unter direkter Benützung von Haematoxylin bis zur purpurvioletten Färbung, so müssen annähernd genaue Resultate erzielt werden. Und in der That bestätigte der Versuch diese Folgerung, indem 100 gr Wasser mit 4—6 Tropfen Haematoxylinlösung vermischt, je 0,55—0,70$^{1}/_{22}$ N . KOH-lösung verbrauchten und damit Kohlensäuremenge anzeigten, die wenigstens annähernd mit denen übereinstimmen, welche unter Benützung der anderen Methoden — gleichzeitige Bestimmung der halbgebundenen + freien Kohlensäure — erhalten wurden.

Die Mineralwässer enthalten zum grösseren Teile soviel freie Kohlensäure, dass das bei den Süsswässern angewandte Verfahren mit Hülfe von Indikatoren eine eventuelle direkte Orientierung über die Art der vorhandenen Carbonate zu erzielen, bei diesen keine Bedeutung besitzt. Auch bei den Trinkwässern sind die Versuche dieser Art nur aus dem Grunde brauchbar, weil einzelne Indikatoren gegenüber Kohlensäure weniger empfindlich sind und dann durch

schwache Alkalescenz gar keine oder nur ganz geringe Mengen Kohlensäure anzeigen. In erster Linie ist dies, wie die Beispiele oben gezeigt haben, durch die Rosolsäure zu erkennen, über deren Empfindlichkeit gegenüber freier Kohlensäure, sowie gegenüber Carbonate und Bicarbonate bereits im I. Teile dieser Arbeit das Nähere gesagt worden ist. Und nur dann, wenn das Wasser Magnesiumcarbonat, oder was ich für richtiger halte, in Carbonat oder Sesquicarbonat + freie Kohlensäure dissoziiertes Magnesiumbicarbonat enthält, kann dieses in den Fällen, wo es in nicht allzugeringer Menge vorhanden ist, mit Hülfe von Haematoxylin, Alcannin und eventuell auch Gallein erkannt und vom Calciumcarbonat bezüglich -bicarbonat unterschieden werden.

Karlsbader Sprudel und Hunyadi-Janos Bittersalzquelle, welche als Mineralwässer nur sehr geringe Mengen freie Kohlensäure enthalten, gaben beide mit Rosolsäure schwache Rosafärbung, während Haematoxylin Magnesiumcarbonat anzeigte und sich das Vorherrschen des letzteren im Hunyadi-Janos Wasser durch Blaufärbung des mit Gallein und schwache Blaufärbung des mit Alcannin versetzten Wassers zu erkennen gab. Indem nun die Mineralwässer naturgemäss grössere Mengen gelöster Salze enthalten, geben dieselben, nachdem die freie Kohlensäure durch Kochen des Wassers entfernt ist, wobei auch ein Teil der Bicarbonate in Carbonate und entweichende freie Kohlensäure zerfällt, mit den Indikatoren deutliche, die nunmehrige Zusammensetzung des Wassers charakterisierende Farbenerscheinungen.

In folgender Tabelle ist das Verhalten dieser $2^1/_2$ Stunden lang unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers durch destilliertes Wasser, gekochten Wässer nach Trennung der Flüssigkeit von der durch die Erhitzung entstandenen Ausscheidung durch Filtration, schematisch zusammengestellt:

	Oberbrunnen	Kaiser-Friedrich-Quelle, Offenbach	Emser-Kränchen	Karlsbader Sprudel	Hunyadi-Janos Bittersalzquelle
Phenolphtalein	stark rot	stark rot	stark rot	stark rot	stark rot
Rosolsäure	rosa	rosa	rosa	rosa	rosa
Haematoxylin	blau	dunkelrot	hellrot	rötlich	blau
Gallein	stark blau, blau bleibend und erst nach etwa 1 Stunde purpurviolett werdend	himbeerrot	purpurviolett, nach $^3/_4$ Stunden hellrot	purpurviolett, schnell braun rot werdend	tief blau, blau bleibend und erst nach 3 Stunden allmählich purpurvioletten Stich annehmend, aber erst nach 6 Stunden vollständig purpurviolett erscheinend
Alcannin	blau	blau	blau	tief blau	blau
	sämtlich auch bei mehr A. Zusatz blau bleibend				
Gentianablau	schwach blau	schwach blau mit Stich ins rötliche	schwach blau mit Stich ins rötliche	blau	blau
Bleu de Lyon	schwach blau	blau mit Stich ins rötliche	beim Eintröpfeln des Indikators charact. rot	schwach rötlich	blau mit schwachem Stich ins rötliche
Bleu de Poirrier	blau	blau	blau	blau	blau

Der Oberbrunnen enthielt vor dem Erhitzen 2,152 $Na_2CO_3 . CO_2$, 0,438 $CaCO_3 . CO_2$ und 0,474 $MgCO_3 . CO_2$ pro 1000 cc gelöst. Haematoxylin zeigt nun grössere Menge Magnesiumcarbonat an, während die Alcannin und Galleinreaktionen zwar auch von Magnesiumcarbonat herrühren können, wohl aber durch vorhandenes Alkalicarbonat in ihrer Intensität verstärkt worden sind. Die bei weitem grössere Empfindlichkeit dieser Indikatoren durch Magnesiumcarbonat gegenüber Alkalicarbonat tritt bei diesem Beispiele scharf zu Tage. Der ehedem gelöste kohlensaure Kalk wird sich beim Erhitzen zum Teil mit den schwefelsauren Salzen des Wassers zu unlöslichem Gyps umgesetzt haben.

Beim Erhitzen der Kaiser Friedrich Quelle, Offenbach, tritt nur sehr wenig Ausscheidung ein; hier geben Gentianablau und Bleu de Lyon Alkalicarbonat zu erkennen, was durch die Haematoxylin- und Galleinreaktionen unterstützt wird. Die Blaufärbung durch Alcannin könnte zwar auch auf Magnesiumcarbonat hindeuten, indem aber weder Haematoxylin noch Gallein dieses anzeigen, muss auch die Alcanninreaktion — Blaufärbung — lediglich als von Alkalicarbonat herrührend bezeichnet werden. Aehnliches Verhalten zeigen Emser Kränchen und Karlsbader Sprudel. Auch hier lassen die Farbenerscheinungen der Wässer nur Alkalicarbonat erkennen, während vor dem Kochen gelöstes Calcium- und Magnesiumcarbonat während des Erhitzens vollständig oder doch fast vollständig ausgeschieden bezüglich zu unlöslichen Verbindungen umgesetzt sein wird.

Die Hunyadi-Janos Bittersalzquelle gab schon im ursprünglichem Zustande durch ihre Farbenerscheinungen mit Haematoxylin, Gallein und Alcannin Magnesiumcarbonatgehalt zu erkennen; nach dem Kochen des Wassers tritt der Magnesiumcarbonatcharakter mit aller Schärfe und Deutlichkeit hervor und zwar sowohl durch die Farbenerscheinungen mit den drei genannten Indikatoren, als auch durch die Reaktionsfähigkeit des Bleu de Lyon, welches letztere Magnesiumcarbonat gegenüber nur sehr schwach zu reagieren vermag.

Die oben angegebenen quantitativen Bestimmungen der Kohlensäure in natürlich vorkommenden Wässern führen im allgemeinen zu denselben Betrachtungen über die Brauchbarkeit der Methoden, wie solche im I. Teile dieser Arbeit näher erörtert worden sind. Vor allem fällt bei diesen Beispielen die Unbrauchbarkeit der Wolffhügelschen Modifikation der Pettenkoferschen Methode in die Augen, indem die hier vorhandene Menge Ammonchlorid fast nie im Stande sein wird, sämtliches gefälltes Magnesiumhydroxyd in Lösung zu halten und auch wohl die vorgeschriebene Menge Chlorbaryumlösung zur Umsetzung sämtlicher Alkalicarbonate in den meisten Fällen nicht ausreichend ist. Fast sämtliche Bestimmungen der freien Kohlensäure unter Anwendung der Titration mit Alkalihydroxyd- oder Alkalicarbonatlösung entsprechender Verdünnung haben um ein geringes höhere Zahlungsresultate ergeben, als solche durch Bestimmung mit anderen Methoden, bei denen halbgebundene + freie Kohlensäure gleichzeitig ermittelt und die freie Kohlensäure durch Abzug einer der zu Monocarbonat gebundenen Kohlensäure äquivalenten Menge Kohlensäure berechnet wurde. Es mögen diese geringen Differenzen einesteils in der Fehlergrenze der Titrationsmethode überhaupt liegen, andererseits aber auch dadurch hervorgerufen sein, dass bei Bestimmung der halbgebundenen + freien Kohlensäure ein minimaler Verlust der freien Kohlensäure nicht zu vermeiden war. Die Differenzen bewegen sich indessen in solch eng begrenzten Zahlenverhältnissen, dass dadurch die Brauchbarkeit der Methoden absolut nicht beeinträchtigt wird. Der praktische Wert des Soltsienschen Vorschlags, die Carbonate in Trinkwässern direkt mit Säure entsprechender Verdünnung unter Anwendung von Methylorange als Indikator zu titrieren, ergiebt sich beim Vergleich der Bestimmungen von selbst; ich kann die Ausführung dieser einfachen Titration nur aufs wärmste empfehlen; sie giebt, wenn man z. B. bei der Trinkwasseranalyse die Pettenkofersche Methode benützen will, in jedem Falle Anhaltspunkte über die Menge der vorhandenen Carbonate und kann dadurch einen unangenehmen Fehler ver-

meiden lassen, der entsteht, wenn das Wasser sehr reich an Carbonaten ist und die Barytlösung daher nicht konzentriert genug ist, um mit sämtlichen Carbonaten in Wirkung zu treten. Wie aber schon öfters erwähnt, liegt der Wert der Methode nicht allein in einer solchen Orientierungsfrage, sondern die Methode ist auch geeignet, in den meisten Fällen äusserst genaue Resultate zu geben, wie dies die Beispiele oben gezeigt haben.

Alle weiteren Schlussfolgerungen über die Brauchbarkeit der Methoden aus den obigen Bestimmungen der Kohlensäure in natürlich vorkommenden Wässern dürften mit denen im I. Theile dieser Arbeit näher erörterten zusammenfallen.

Wie zu Anfang dieses Abschnittes bereits angedeutet, lag es in meinem Bestreben, die beobachteten Farbenerscheinungen des Haematoxylin, Gallein, Alcannin und eventuell auch die des Bleu de Lyon, Gentianablau und Bleu de Poirrier mit den Carbonaten der verschiedenen Basen zur Auffindung von Methoden zu verwerten, welche die Quantität der an Alkali, an Calcium und an Magnesium gebundenen Menge Kohlensäure titrimetrisch bestimmen lassen und meine diesbezüglichen Versuche sind auch nicht ohne positive Resultate geblieben. Indem bei diesen Bestimmungen die Gegenwart freier Kohlensäure natürlich ausgeschlossen ist, lassen sich dieselben als

Methoden der Bestimmung von Carbonaten und Bicarbonaten in Flüssigkeiten ohne Gegenwart freier Kohlensäure

bezeichnen.

Titriert man ein Wasser, welches nur Carbonate und Bicarbonate neben eventueller Gegenwart von Neutralsalzen enthält, mit Säure entsprechender Verdünnung, z. B. $^1/_{10}$ N . HCl, unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator bis zum Verschwinden der Rotfärbung, indem man die Operation in einem Glasstöpselglase unter sanftem Umschwenken der Flüssigkeit vornimmt, so werden alle Carbonate in Bicarbonate umgewandelt sein, sobald Phenolphtalein entfärbt

ist, indem sich Bicarbonat neben Neutralsalz der Säure nach folgenden Gleichungen gebildet hat:

$$Na_2CO_3 + HCl = NaCl + NaHCO_3$$
$$2CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CaCO_3 . CO_2 + H_2O$$
$$2MgCO_3 + 2HCl = MgCl_2 + MgCO_3 . CO_2 + H_2O.$$

1 Aequivalent Säure entspricht hier 2 Aequivalenten der mit Kohlensäure zu Carbonat verbundenen Base; es ist daher

1 cc $^1/_{10}$ Säure gleich: 0,0044 CO_2 als Carbonat.

Fügt man jetzt Methylorange hinzu und titriert mit Säure weiter bis zur beginnenden Rotfärbung, so werden hierdurch die Bicarbonate in Neutralsalze der Titrationssäure umgewandelt und dadurch die als Bicarbonat gebundene Kohlensäure angezeigt:

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + CO_2 + H_2O$$
$$CaCO_3 . CO_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2CO_2 + H_2O$$
$$MgCO_3 . CO_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2CO_2 + H_2O.$$

1 Aequivalent Säure entspricht hier also 1 Aequivalent der mit Kohlensäure zu Bicarbonat verbundenen Base, also

1 cc $^1/_{10}$ Säure = 0,0022 CO_2 als Bicarbonat.

Der Gesamtverbrauch an Säure unter Anwendung von Phenolphtalein und von Methylorange giebt also alle Carbonate und Bicarbonate an, letztere aber als Carbonate; hier entspricht 1 Aequivalent Säure = 1 Aequivalent Kohlensäure als Monocarbonatsäure, also

1 cc $^1/_{10}$ Säure = 0,022 CO_2.

Zieht man von der unter Anwendung von Methylorange verbrauchten Säuremenge, die unter Benützung von Phenolphtalein angewandte Menge Säure ab, — diese Menge ist äquivalent der Säuremenge, welche nötig ist zur Ueberführung der ursprünglichen Carbonate in Bicarbonate und Neutralsalz der Säure — so berechnet sich aus der Differenz die halbgebundene Kohlensäure, welche mit 2 multipliziert die Menge Bicarbonat als solches angiebt.

Beispiel: Zur Titration unter Benützung von Phenolphtalein sollen verbraucht sein: 12 cc $^1/_{10}$ N . HCl und zur Titration unter Benützung von Methylorange sollen verbraucht sein: 20 cc $^1/_{10}$ N . HCl.

Die 12 cc Säure ergeben die vorhandene Menge der zu Monocarbonat gebundenen Kohlensäure = 52,8 Milligr CO_2, die Summe der verbrauchten Mengen Säure (12 + 20 cc) = 32 cc die vorhandene Menge zu Monocarbonat gebundene Kohlensäure + der Menge Kohlensäure, welche in den im Wasser vorhandenen Bicarbonaten als nicht zu zweifachkohlensauren Salzen gebunden ist = 70,4 Milligr CO_2.

Säuremenge der ersten Titration von derjenigen der zweiten Titration subtrahiert (20 cc — 12 cc) = 8 cc ergiebt die Menge halbgebundene Kohlensäure = 17,6 Milligr CO_2 als halbgebunden bezüglich 35,2 Milligr CO_2 als Bicarbonat. —

Es war nun von Interesse zu erfahren, ob diese Vorgänge bei gleichzeitiger Gegenwart von Alkali-, Calcium- und Magnesiumcarbonat in der Weise verlaufen, dass gleichzeitig sämtliche an die verschiedenen Basen gebundenen Carbonate in Wirkung treten oder ob erst das eine dieser Carbonate in Bicarbonat verwandelt wird, sodass durch Anwendung von verschiedenen für jedes Carbonat charakteristischen Indikatoren eine Trennung der an verschiedene Basen zu Monocarbonat gebundenen Kohlensäure möglich war. Diese Versuche sollen unter Besprechung der diesbezüglichen Brauchbarkeit jeder dieser einzelnen Indikatoren näher angegeben werden.

Anwendung von Haematoxylin.

200 cc einer Magnesiumcarbonatlösung entsprach mit überschüssiger $^1/_{100}$ N . H_2SO_4 versetzt, erhitzt und sodann mit $^1/_{100}$ N . KOH unter Benützung von Phenolphtalein zurücktitriert = 59,0 $^1/_{100}$ N . H_2SO_4.

100 cc also = 29,5 cc $^1/_{100}$ N . H_2SO_4 = 0,01239 $MgCO_3$.

100 cc dieser Magnesiumcarbonatlösung, nach Zusatz von 3 Tropfen Haematoxylin von blau bis purpurviolett, — also bis zur Bicarbonatbildung titriert — verbrauchten je: 10,8; 10,2 cc $^1/_{100}$ N . H_2SO_4. (Der Theorie nach berechnen sich: 14,75 cc), nach Zusatz von Baryumcarbonatlösung waren

nötig: 10,6 $^1/_{100}$ NH_2SO_4 und nach Zusatz von 10 cc $^1/_{10}$ N. Na_2CO_3-lösung: 11,9 $^1/_{100}$ N. H_2SO_4.

Die Zahlen ergeben, dass die Bestimmung nur annähernd den wirklichen Verhältnissen entsprechende Resultate geben und es erklärt sich dies dadurch, dass das Magnesiumbicarbonat, wie ich dies schon zu Anfang dieses Abschnittes erörterte, in Sesquicarbonat + freie Kohlensäure dissoziiert ist. Das Sesquicarbonat selbst ist noch blau gefärbt, darüber erscheint in Folge der Dissoziation eine purpurviolette Färbung, welche den Endpunkt der Bildung von Bicarbonat undeutlich erscheinen lässt. Die Differenz beträgt hier zumeist den dritten Teil als Minus in der gefundenen Kohlensäuremenge.

Die obigen Versuche ergeben aber fernerhin, dass auch bei Gegenwart von Carbonaten der alkalischen Erden und denen der Alkalien zunächst Magnesiumcarbonat in Bicarbonat bezüglich Sesquicarbonat umgewandelt wird, was für unsere Zwecke von grosser Wichtigkeit ist.

Anwendung von Alcannin.

100 cc derselben Magnesiumcarbonatlösung verbrauchten unter Zusatz von je 0,5 cc Alcanninlösung von der blauen bis zur deutlich roten Färbung titriert, je:

15,7; 15,2; 16,0 cc $^1/_{100}$ N . H_2SO_4. (Der Theorie nach berechnen sich: 14,7 cc).

5 cc $^1/_{20}$ N . Na_2CO_3-lösung, ebenfalls von blau bis rot titriert, verbrauchten je: 12,1 und 12,3 cc $^1/_{100}$ N . H_2SO_4 (theoretisch berechnen sich: 12,25 cc).

10 cc $^1/_{20}$ N . Na_2CO_3-lösung, analog titriert, verbrauchten je: 24,9 und 24,9 cc, (theoretisch berechnen sich: 25,0 cc).

100 cc $MgCO_3$-lösung + 5 cc $^1/_{20}$ N . Na_2CO_3-lösung, analog titriert, verbrauchten: 27,3 cc (theoretisch berechnen sich: 27,25 cc) und

100 cc $MgCO_3$-lösung + 5 cc $^1/_{20}$ N . $NaCO_3$-lösung + 50 cc $BaCO_3$-lösung, ebenfalls von blau bis rot titriert, verbrauchten je: 27,2 und 27,15 cc.

Man setzt gegen Ende der Reaktion am besten noch etwas Alcannin zu, da man dadurch die Uebergangsfarbe auf rot charakteristischer beobachten kann; ohne specielle Uebung wird man zumeist etwas über den Endpunkt der Reaktion hinausgehen, indem die rote Farbe des Bicarbonates gegen Ende der Reaktion erst nach kurzem Warten eintritt (etwa 10 sekundenlanges Warten).

Die obigen Zahlenbeispiele, welche in ihren Resultaten von den theoretisch berechneten Mengen nur sehr wenig differieren, sind geeignet, Alcannin als Indikator zur Bestimmung der an Magnesia wie der an Alkali, wie auch der an Magnesia + der an Alkali zu Carbonat gebundenen Menge Kohlensäure mit günstigem Erfolge zu benutzen.

Anwendung von Gallein.

100 cc derselben Magnesiumcarbonatlösung mit $^1/_{100}$ N. H_2SO_4, von der blauen bis hellroten Färbung titriert, verbrauchten hierzu 12,3 cc (theoret. ber.: 14,75 cc).

5 cc $^1/_{20}$ N. Na_2CO_3-lösung mit $^1/_{100}$ N. H_2SO_4, ebenfalls von der blauen bis hellroten Färbung titriert, verbrauchten hierzu 12,1 cc (theoret. berechnet: 12,25 cc).

10 cc $^1/_{20}$ N. Na_2CO_3-lösung mit $^1/_{100}$ N. HSO_4, analog titriert, verbrauchten 24,6 cc (theoret. berechnet: 25,0 cc) und

100 cc $MgCO_3$-lösung + 5 cc $^1/_2$ N. Na_2CO_3-lösung mit $^1/_{100}$ N. H_2SO_4, von der blauen bis hellroten Färbung titriert: 27,0 cc (theoret. berechnet: 27,0 cc).

Auch hier ergibt sich die Brauchbarkeit des Gallein als Indikator zur Bestimmung der an Magnesia wie der an Alkali, wie auch der an beide Basen zu Carbonat gebundenen Menge Kohlensäure durch die fast der Theorie entsprechenden Resultaten. Die Titration fällt um so genauer aus, in je verdünnterem Verhältnisse die Titrationssäure angewendet wird. Hat man Magnesiumcarbonat neben Alkalicarbonat zu titrieren, so muss die Titration möglichst schnell ausgeführt werden, da sonst der Endpunkt der Reaktion durch die schneller verschwindende Blaufärbung des Alkalicarbonates beeinflusst wird.

Anwendung von Bleu de Lyon.

Bleu de Lyon ist gegen Magnesiumcarbonat wenig scharf. 100 cc der Magnesiumcarbonatlösung ergaben schon nach Zusatz von 7,1 cc $^1/_{100}$ N. H_2SO_4 deutlich blaue Färbung, während

5 cc $^1/_{20}$ N. Na_2CO_3-lösung = 12,3 und 12,2 cc $^1/_{100}$ N. H_2SO_4, von der roten bis zur blauen Färbung titriert, beanspruchten.

Die Reaktionsfähigkeit gegenüber Alkalicarbonat kann daher als eine empfindliche bezeichnet werden.

Die Anwendung von Gentianablau

eignet sich nur in konzentrierten Carbonatlösungen, bei denen Säurelösung von der Stärke der Normalflüssigkeit in Reaktion tritt.

Noch ungünstigere Resultate treten bei

Anwendung von Bleu de Poirrier

ein, da dieser Indikator nur mit konzentrierten Lösungen von Alkalicarbonat Rotfärbung, mit verdünnten Carbonatlösungen hingegen Blaufärbung ergibt, welch' letztere Färbung sich von der durch Bicarbonat hervorgerufenen Blaufärbung nur durch die dunkle Nüance unterscheidet.

Anwendung von Phenolphtalein.

Phenolphtalein reagiert sowohl gegen Alkalicarbonat als auch gegenüber Magnesiumcarbonat recht gut, ist aber gegenüber Calciumcarbonat wenig empfindlich, wie ich dieses im I. Teile dieser Arbeit gelegentlich der Bestimmung der freien Kohlensäure durch Kalk- und Barytwasser näher erörtert habe.

100 cc der $MgCO_3$-lösung von rot bis zum Verschwinden der Färbung titriert, verbrauchten: 14,5 cc $^1/_{100}$ N. H_2SO_4 (theoret. berechnen sich: 14,75 cc),

5 cc $^1/_{20}$ N. Na_2CO_3-lösung, analog titriert: je 12,4, 12,3 cc (theoret. berechnen sich: 12,25 cc) und

10 cc $^1/_{20}$ N. Na_2CO_3-lösung: 24,9 cc $^1/_{100}$ N. H_2SO_4 (theoret. berechnen sich: 25,0 cc).

Unter Anwendung von Phenolphtalein werden also sämtliche Carbonate angezeigt, wobei durch die geringere Empfindlichkeit gegenüber Erdalkalicarbonat ein minimaler

Fehler entsteht, der aber in Anbetracht der äusserst geringen Löslichkeit dieser Carbonate in Wasser ausser Betracht zu ziehen sein wird.

Sämtliche Indikatoren zeigen also nur an bestimmte Basen zu Monocarbonaten gebundene Kohlensäuremengen an; will man den an Calcium bzgl. an alkalische Erde gebundenen Kohlensäuregehalt erfahren, so findet man diesen entweder aus der Differenz von der Titration mit Alcannin und der mit Phenolphtalein oder aus der mit Gallein und der mit Phenolphtalein.

Es versteht sich von selbst, dass sämtliche Titrationen in der Kälte vorgenommen werden müssen. —

Wie ich im I. Teile dieser Arbeit schon zeigte, lässt sich Methylorange gleichzeitig mit Phenolphtalein ganz gut verwenden, ohne dass die Endreaktion dadurch an Schärfe einbüsst. Es ist dies bei der Bestimmung von Carbonaten neben Bicarbonaten von Annehmlichkeit, indem man damit in einer Portion Wasser gleichzeitig die Carbonate und Bicarbonate bestimmen kann. Ich habe nun gefunden, dass sich Methylorange auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Haematoxylin, Gallein und Alcannin anwenden lässt. Bei Haematoxylingegenwart entsteht nach weiterem Säurezusatz eine Missfarbe, die indessen wieder in reines gelb übergeht, sobald etwa $^2/_3$ der nötigen Säuremenge zugesetzt ist; der Endpunkt lässt sich absolut genau bestimmen. Auch bei Galleinanwesenheit entsteht nach weiterem Säurezusatz zunächst eine höchst zweifelhafte Mischfarbe, nachdem man dann aber einige weitere cc Säure zugefügt hat, tritt die für Methylorange charakteristische Gelbfärbung ein, welche dann beim Endpunkt der Reaktion ins rötliche umschlägt. Bei Alcanningegenwart geht die rötliche Farbe dieses nach Zusatz von Methylorange sehr schnell in reines gelb über.

Phenolphtalein lässt sich auch bei diesen Bestimmungen durch Tropaeolin 000 ersetzen, indem man bei Benützung des letzteren von der durch Carbonat bewirkten Rötung auf Gelb titriert.

Die Titrationen sind, wie sich aus dem Prinzipe der

Methoden von selbst ergiebt, natürlich so auszuführen, dass ein Verlust an Kohlensäure möglichst vermieden wird. Man führt die Titration daher am besten in mit fest schliessenden Glasstöpsel oder mit Kautschuckpfropfen versehenen Flaschen aus; je nach Konzentration der zu untersuchenden Flüssigkeiten kann man sich aber auch Reagenscylinder bedienen, in die man 20 cc der betreffenden Flüssigkeit abpipettiert und hierauf $^1/_{100}$ N.-Säure nach und nach in ganz kleinen Mengen zugibt, dabei den Inhalt des Reagenscylinders durch Umschwenken mischend, wobei die Oeffnung desselben durch einen Gummipfropfen fest verschlossen ist. Das Ende der Reaktion muss immer etwas abgewartet werden.

In dieser Weise, sowohl mit wenig Flüssigkeit unter Anwendung von $^1/_{100}$ N.-Säure, als auch mit mehr Flüssigkeit unter Anwendung von $^1/_{22}$ N.-Säure, habe ich eine Anzahl Wässer untersucht, nachdem ich dieselben $1^1/_2$ Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers durch destilliertes Wasser gekocht, nach dem Erkalten filtriert hatte und hierauf titrierte. Diese Wässer enthielten also keine freie Kohlensäure, wohl aber Carbonate und Bicarbonate und erschienen somit zur weiteren Prüfung der Brauchbarkeit angeführter Titrationsmethoden geeignet.

Die Resultate dieser Versuche möge folgende Tabelle nebst den darananschliessenden Bemerkungen wiedergeben:

	Mattoni's Ofner Bitterwasser (Hunyadi Mathias Quelle)	Franz Josef-Bitterquelle	Püllnaer Bitterwasser	Hunyadi-Janos Bittersalzquelle	Wildunger Helenenquelle	Emser-Kränchen
Durch das Kochen erlitt das Wasser Niederschlag:	ziemlich reichlich	fast gar keinen	ziemlich reichlich	ziemlich reichlich	viel Niederschlag	viel Niederschlag
und wurde gefärbt durch:						
Phenolphtalein:	stark rot	rot	stark rot	stark rot	stark rot	rot
Haematoxylin:	blau	stark blau	stark blau	blau	schwach purpurviolett	violett
Gallein:	blau	stark blau	stark blau	blau	violett bis blau	
Alcannin:	blau	blau	blau	blau	blau	blau
Blen de Lyon:	blau m. schwachem Stich ins rötliche	blau	blau	blau mit Stich ins rötliche	schwach blau	schwach blau m. schwachem Stich ins rötl.
100 cc ursprüngliches Wasser mit Methylorange titriert, verbrauchten: $^1/_{22}$ N.HCl : cc:	32,0	34,3	29,3	38,0	109,6	72,6
100 cc gekochtes und filtriertes Wasser: a) mit Phenolphtalein titriert = Monocarbonate anzeigend, verbrauchten: $^1/_{22}$ N.HCl: cc:	9,8	9,9	7,0	7,0 bei schneller Titration: 7,6	4,0	8,4
b) und sodann nach Zusatz von Methylorange bis zur beginnenden Rötung = sämtliche nunmehr vorhanden gewesene Bicarbonate und nach Addition von a): = sämtliche zu Monocarbonat gebundene Kohlensäure, sowie: letztere minus a): = die im Wasser wirklich vorhandene halb gebundene Kohlensäuremenge angebend, verbrauchten: $^1/_{22}$ N.HCl: cc:	18,3 in Sa.: 28,1	24,0 : 33,9	15,0 : 22,0	21,5 : 28,5	23,9 : 27,9	53,5 : 61,9

20 cc verbrauchten nach a): $^1/_{100}$ N. H_2SO_4: cc:	10,2	—	7,0	6,8—7,0	4,0	7,9
100 cc gekochtes und filtriertes Wasser mit Haematoxylin titriert = CO_2-menge, welche an Magnesia gebunden, verbrauchten: $^1/_{22}$ N. HCl: cc:	5,5	3,0	6,6—7,5	7,9—8,2	0,5 (zweifelhaft)	0,3 (zweifelhaft)
+ Methylorange = $^1/_{22}$ N. HCl: cc:	28,7	34,1	22,1	28,9	27,7	—
20 cc = $^1/_{100}$ N. H_2SO_4: cc:	—	—	5,9	7,8 25 gr = 2,0-2,2 cc $^1/_{22}$ N. HCl	0,3 (zweifelhaft)	0,3 (zweifelhaft)
100 cc gekochtes und filtriertes Wasser mit Gallein titriert = CO_2-menge, welche an Alkali oder an Magnesia oder an Alkali + an Magnesia zu Monocarbonat gebunden, verbrauchten: $^1/_{22}$ N. HCl: cc:	12,2	10,6 12,4 13,4	10,0	10,6	3,6	8,0
+ Methylorange = $^1/_{22}$ N. HCl: cc:	28,2	34,0	22,3	28,4	28,0	61,9—62,0
20 cc = $^1/_{100}$ N. H_2SO_4: cc:	—	—	7,9	8,1—8,4	3,3	6,1—7,0
100 cc gekochtes und filtriertes Wasser mit Alcannin titriert = CO_2-menge wie unter Gallein angegeben, verbrauchten: $^1/_{22}$ N. HCl: cc:	13,1	13,7	10,4	12,1	4,2	8,3
+ Methylorange = $^1/_{22}$ N. HCl: cc:	27,9	33,2	22,1	28,4	27,4	—
20 cc = $^1/_{100}$ N. H_2SO_4: cc:	—	—	8,6	8,1	4,7	—

Vergleicht man die mit Methylorange als Indikator ausgeführten Titrationen des ursprünglichen Wassers mit denen desselben Wassers nach dem Kochen, so ergibt sich die Quantität der unlöslich gewordenen Carbonate bzgl. der durch Umsetzung sich ausgeschiedenen kohlensauren Verbindungen. Auch hier hat sich bei der Titration des Hunyadi Janoswassers die Dissociationsfähigkeit des Magnesiumbicarbonates aufs deutlichste ergeben und erinnert dabei an die bereits oben angegebenen, gelegentlich der Untersuchung des ursprünglichen Wassers gemachten Beobachtungen. Je schneller man in diesem Falle unter Anwendung von Phenolphtalein titriert, desto genauere Resultate werden erzielt, indem im entgegengesetzten Falle — bei langsamen Zusatz von Säure — der schnellere Zerfall in Sesquicarbonat und freie Kohlensäure und dadurch eine frühere Entfärbung des Phenolphtaleins herbeigeführt wird.

Die Titrationen lassen fernerhin die Bildung von löslichem Magnesiumcarbonat als Doppelverbindung mit Magnesiumsulfat bei den ersten 4 der angeführten Wässer an ihrem verhältnissmässig hohen Magnesiumcarbonatgehalt erkennen und es lassen sich aus den Versuchen auch einige andere Umsetzungsfragen beantworten, auf die ich im Verlaufe der Arbeit schon öfters zu sprechen kam.

Im Allgemeinen ergibt Gallein etwas niedere Zahlen als Alcannin und es begründet sich dies dadurch, dass bereits die Sesquicarbonate die Farbenerscheinung des Galleins verändern, die Beobachtung dadurch sehr erschweren und das Resultat ungenau machen. Sämtliche Titrationen aber sollen natürlich nicht dazu bestimmt sein, ganz genaue Resultate zu geben — diese Unmöglichkeit liegt schon in dem Principe der Methoden —, sondern es lag vielmehr in meinem Bestreben, damit rasch ausführbare Methoden anzugeben, welche es gestatten, die an die verschiedenen Basen gebundenen Mengen Kohlensäure in Flüssigkeiten, welche frei von ungebundener Kohlensäure sind, annähernd zu bestimmen, sowie die in den Wässern durch Kochen erfolgten Um-

setzungen der Carbonate zu verfolgen und die Menge der dann noch vorhandenen Carbonate und Bicarbonate annähernd genau festzustellen.

Zum Schlusse meiner Arbeit ist es mir eine liebe und angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Hofrat Dr. A. Hilger, in dessen Laboratorium und unter dessen Leitung ich vorstehende Arbeit ausführte, für die mir jederzeit in so reichem Maasse gewährte Unterstützung durch Rat und That meinen tiefgefühltesten und wärmsten Dank auszusprechen.